

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



I.T.I. MECÁNICA

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

**ESTUDIO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE UN
MATERIAL COMPUESTO BASE HIERRO
REFORZADO CON TiCN**

AUTOR: Carolina Abajo Clemente
DIRECTORA: Paula Alvaredo Olmos
TUTORA: Elena Gordo Odériz

Leganés, Octubre 2009

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Tras finalizar este Proyecto de Fin de Carrera, sólo me queda agradecer a todas aquellas personas que han hecho que este trabajo salga adelante.

En primer lugar dar las gracias a todas las personas que trabajan en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, por haberme ayudado con los pequeños problemillas que surgen en el laboratorio; a **Elena** por permitir que realizase este proyecto, aún sin ser de mi especialidad, y a **Paula**, agradecerle la confianza que me ha dado y todo lo que me ha enseñado durante este año. Gracias a todos ellos por su dedicación.

Por último, dar las gracias a mi familia porque me han apoyado en **todos** los momentos de esta etapa, y a Pablo, por ser el primero en darse cuenta de que lo que realmente me gustaban eran los materiales y animarme a hacer el proyecto en este departamento.

Gracias.



INDICE

1. ANTECEDENTES

- 1.1.** MATERIALES COMPUESTOS
- 1.2.** MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMC)
- 1.3.** CERMETS Y CARBUROS CEMENTADOS
- 1.4.** ACEROS RÁPIDOS
- 1.5.** CARBONITRURO DE TITANIO TiCN

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

- 3.1.** MATERIALES
- 3.2.** DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. RESULTADOS

- 4.1.** CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA
- 4.2.** CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTERIZADO
- 4.3.** CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE.
- 4.4.** COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL SISTEMA M2-TiCN CON LOS DEL M2 OBTENIDOS DE LA BIBLIOGRAFÍA.
- 4.5.** COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL SISTEMA M2-TiCN DE ESTUDIOS ANTERIORES CON LOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO.
- 4.6.** MICROESTRUCTURAS

5. CONCLUSIONES

6. LINEAS FUTURAS



RESUMEN

La sinterabilidad y las propiedades del material compuesto tipo cermet ($M2 + 0,5\% \text{ wt. C} + \text{TiCN}$ (50% Vol.)) han sido ampliamente investigadas en estudios previos en el Grupo de Tecnología de Polvos de la Universidad Carlos III de Madrid. En este tipo de materiales compuestos la matriz metálica convencionalmente utilizada es Ni o Co, sin embargo, la matriz de este sistema consiste en un acero rápido, el M2, debido no sólo a la mejora en la sinterabilidad por parte de los elementos de aleación, sino también por el interés creciente que existe en los últimos años de sustituir las matrices convencionales por Fe por su menor coste y toxicidad comparado con Ni o Co, además de la posibilidad de ser tratado térmicamente. Este proyecto surge de la necesidad de completar esta investigación con el estudio de los tratamientos térmicos del material compuesto, siendo el objetivo principal la búsqueda de las condiciones idóneas de tratamiento.

Los tratamientos térmicos estudiados en el presente proyecto son los típicos utilizados normalmente en aceros rápidos y consisten en un temple y dos revenidos, estos han sido realizados a diferentes temperaturas con el fin de encontrar aquellas condiciones que supongan una mejora en los valores de dureza respecto al material sinterizado. Además, debido a que las propiedades de los materiales compuestos reforzados con TiCN están influenciadas por la relación de Carbono y Nitrógeno en esta fase cerámica, otro de los objetos de estudio ha sido la variación de estos elementos durante los tratamientos realizados.

Los resultados obtenidos han sido satisfactorios mostrando una mejora en la medida de dureza respecto al material sinterizado, además se ha encontrado una relación entre la medida de dureza de las piezas tratadas con el contenido de carbono presente en el refuerzo cerámico.



ABSTRACT

(M2 + 0,5%wt. C) + TiCN (50%Vol.) composite material properties and sinterability has been extensively researched in previous studies by Carlos III University Powder Metallurgy Group. In this kind of composite materials the conventional metal matrix is Ni or Co, however in this study it has been used a high speed steel as matrix. The M2 was chosen due to an improvement in sinterability thank to the alloy elements and to the growing interest for the substitution of conventional matrix (Ni or Co) by Fe matrix which implies lower costs and toxicity, plus the ability to be hardened by heat treatment. This project completes this investigation with the study of the composite materials heat treatments, with the suitable treatments conditions as main objective.

Heat treatments investigated are the conventional in high speed steels, one quenching and two tempering. These treatments have been developed at different temperatures to find out an improvement in hardness. Properties of cermets reinforced with TiCN are very influenced by Carbon and Nitrogen content, because of that the secondary objective in the present work is the study of the evolution of carbon content in the ceramic phase during the treatment.

Results show an improvement in hardness values comparing with sintered sample. Moreover, a relation between hardness and carbon content has been found.



CAPÍTULO 1.

ANTECEDENTES



1. ANTECEDENTES

1.1. MATERIALES COMPUESTOS

- 1.1.1.** Introducción a los materiales compuestos
- 1.1.2.** Propiedades de los materiales compuestos
- 1.1.3.** Mercado mundial de materiales compuestos

1.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMC)

1.3. CERMETS Y CARBUROS CEMENTADOS

- 1.3.1.** Conceptos
- 1.3.2.** Clasificación de los cermets
- 1.3.3.** Desarrollo de los cermets
- 1.3.4.** Microestructura
- 1.3.5.** Propiedades
- 1.3.6.** Procesado
- 1.3.7.** Aplicaciones

1.4. ACEROS RÁPIDOS

- 1.4.1.** Concepto y evolución de los HSS
- 1.4.2.** Clasificación Y Composición
- 1.4.3.** Microestructura
- 1.4.4.** Propiedades
- 1.4.5.** Procesado
- 1.4.6.** Tratamientos térmicos
 - a)** Austenización y temple
 - b)** Revenido



1.4.7. Aplicaciones

1.4.8. Matriz acero rápido M2

- a) Tratamientos térmicos en el M2

1.5. CARBONITRURO DE TITANIO TiCN

1.6. PULVIMETALURGIA

1.6.1. Producción del polvo

1.6.2. Mezcla de polvos

1.6.3. Compactación de polvos

1.6.4. Sinterización



1.1. MATERIALES COMPUESTOS

1.1.1. Introducción a los materiales compuestos.

Un material compuesto, de forma elemental, trata de una combinación de dos o más componentes diferentes; si profundizamos más, ha de ser una combinación macroscópica de dos o más materiales diferentes en los que se aprecia de forma clara una interfase entre ellos.^[1,2] Sin embargo dependiendo del nivel de estudio en el que se esté trabajando existen multitud de definiciones.

Una de las definiciones de este tipo de materiales en las que aparece reflejada la finalidad de su diseño es la citada por A. Miravete “*Se entiende por material compuesto aquel formado por dos o más componentes, de forma que las propiedades del material final sean superiores que las de los componentes por separado*”^[3]

Otras de las definiciones que se han dado a este tipo de materiales son:

“*Un material compuesto es, o puede ser, una combinación de dos o más sustancias diferentes y discretas, que interaccionadas, permiten minimizar las propiedades no deseadas intrínsecas de ambas sustancias y explotar al máximo las deseadas*” **S.W. Bradstreet.**

“*Un material compuesto es un sistema de materiales formado por una mezcla o combinación de dos o más macroconstituyentes diferentes en forma y/o composición, y que esencialmente son insolubles entre sí*” **M.M. Schwartz.**

“*Un material compuesto es una mezcla artificial e intencionada de dos o más fases, que permanecerán macroscópicamente separadas formando un conjunto o asociación en el que se aúnan ventajas y se compensan aspectos menos favorables de los componentes*” **A. Madroñero.**

Para algunos estudios, como el que realiza Miravete, no se consideran materiales compuestos aquellos que no son fabricados por la mano del hombre, por ejemplo aquellos materiales que existen en la naturaleza como pueden ser: la madera (fibras enrolladas de celulosa + lignina) o en el tejido óseo (colágeno + cristales inorgánicos + agua + grasas). Algunos ejemplos de los primeros composites fabricados por el hombre pueden ser: adobe (arcilla + paja), neumáticos (caucho + hilos metálicos), Hormigón (cemento + áridos), estos materiales se han ido desarrollando hasta nuestros días para satisfacer la necesidad de poder obtener un material para una aplicación determinada.

Los materiales compuestos se clasifican atendiendo al constituyente de la matriz y al tipo de refuerzo que presenten:

- *Tipo de matriz*
 - Polimérica (PMC's)
 - Cerámica (CMS's)
 - Metálica (MMC's)
- *Forma de refuerzo*
 - Continuo: fibras largas, laminados.
 - Discontinuo: Partículas, fibras cortas, whiskers.

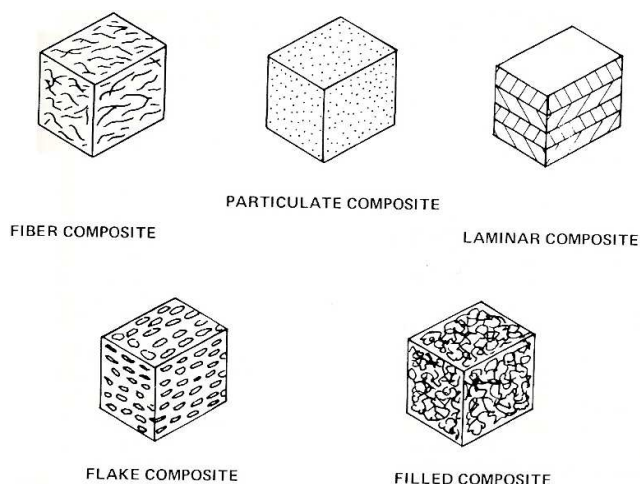


Figura 1.1: Diferentes formas en las que se puede encontrar el refuerzo ^[1]



Las funciones de la matriz son entre otras: transmitir las tensiones entre los elementos del refuerzo, mantener el refuerzo en su posición, y proteger el refuerzo del medio ambiente. Por su parte el refuerzo ha de absorber las tensiones y ha de ser el responsable de incrementar la rigidez y la resistencia.

Las características que se obtienen en los diferentes materiales compuestos son el resultado de la combinación entre la matriz y el refuerzo que depende a su vez de las proporciones en las que aparezca el refuerzo dentro de la matriz, de la forma en la que éste se encuentre y del proceso de fabricación. Pueden ser diseñados para satisfacer requisitos específicos de ingeniería variando el tipo de refuerzo y la cantidad de matriz. Los materiales compuestos modernos son normalmente optimizados para alcanzar un balance de propiedades para un rango de aplicaciones. ^[4]

1.1.2. Propiedades de los materiales compuestos ^[5,6]

Los materiales compuestos tienen ventajas y desventajas, las cuales es necesario tener en cuenta. Entre las más importantes se pueden destacar:

Ventajas:

- Resistencia mecánica
- Rigidez (su límite elástico corresponde con el de rotura)
- Resistencia al desgaste
- Resistencia a la corrosión.
- Propiedades térmicas: es posible diseñar compuestos con nulo o bajo coeficiente de conductividad térmica en el caso que se requiera.
- Fatiga: es posible diseñar compuestos donde la fatiga sea despreciable de acuerdo con la aplicación que se desee trabajar.
- Propiedades eléctricas: pueden obtenerse compuestos con altas o bajas características eléctricas. Los plásticos reforzados con vidrios son excelentes aisladores. Características electromagnéticas pueden ser estimables en un cierto rango para las estructuras compuestas.
- Ligereza
- Aislamiento acústico

Desventajas:

- Pérdida de ductilidad.
- Complejidad en su confección.
- Tecnología avanzada en ocasiones.
- Costosa manufactura.

1.1.3. Mercado mundial de materiales compuestos.

Según el estudio “*Materiales Compuestos*” realizado por Nodal Consultants y publicado en el 2002 en la revista *Le 4 Pages des Statistiques Industrielles* del Ministerio de Economía, Finanzas y de Industria de Francia, el mercado mundial de materiales compuestos (MC) ha crecido desde 1994 hasta el año 2000 en el 5,7% anual en cantidad. En el año 2000 se produjeron, a escala mundial, siete millones de toneladas, correspondiendo más del 95% a compuestos de gran difusión.^[7]

En la Figura 1.2 se puede apreciar la situación del mercado mundial de materiales compuestos por área geográfica. El mercado norteamericano es, con gran diferencia, el más importante representando el 47% de la transformación mundial de MC, sin embargo, el crecimiento del mercado en Asia y Europa es superior al de Estados Unidos. Con el 8% de la producción europea (Figura 1.3), la producción española de materiales compuestos se sitúa detrás de la alemana (28%), italiana (18%) y francesa (15%).

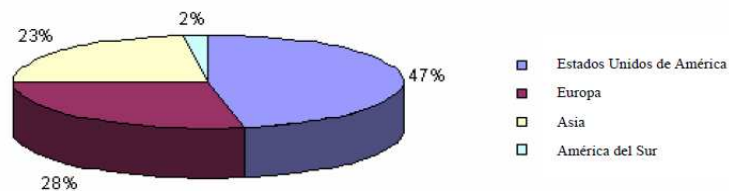


Figura 1.2: Situación del mercado mundial de materiales compuestos por área geográfica(2002)^[7].

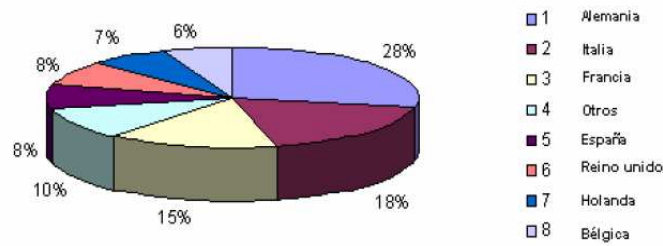


Figura 1.3: Situación del mercado de materiales compuestos en Europa, por área geográfica (2002) ⁽⁷¹⁾

La distribución sectorial del mercado de los materiales compuestos, representada en la Figura 1.4, está liderada por el sector del automóvil, el cual consume más de la cuarta parte a nivel mundial (31% en valor).

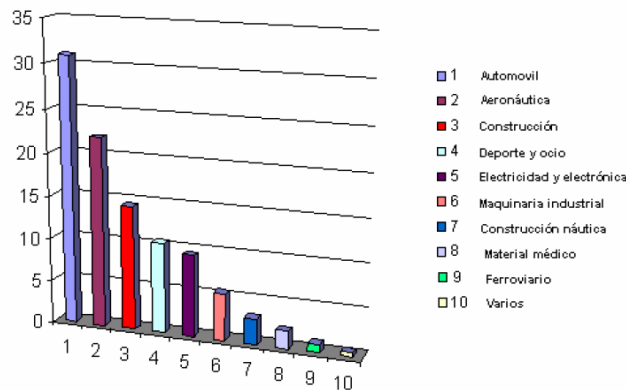


Figura 1. 4: Distribución sectorial (en valor) de la aplicación de materiales compuestos.

En la Figura 1.5 se muestra la creciente evolución del mercado europeo de los materiales compuestos la década de los 70 y 80 pues en este período los materiales compuestos de matriz metálica (MMC's) se convirtieron en el objetivo de grandes investigaciones, unos años antes Japón contribuyó significativamente al desarrollo tecnológico de estos materiales, al igual que Estados Unidos con el proyecto Star Wars (proyecto de Iniciativa de Defensa estratégica) y con el proyecto Avión Aeroespacial Nacional (NASP).

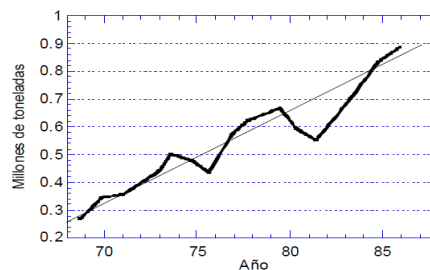


Figura 1.5: Evolución mercado europeo MMC's.

Gracias a las características que ofrecen los materiales compuestos la evolución del mercado en los últimos años ha crecido y seguirá creciendo en el futuro debido a las investigaciones que se están realizando actualmente.

1.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMC)

Un MMC está formado por una matriz metálica continua y un refuerzo, años atrás el refuerzo representaba un mínimo porcentaje de material en volumen sin embargo en la actualidad son muchas las investigaciones que se están desarrollando con elevados porcentajes, como es el caso de este estudio en el que el refuerzo representa un 50% en volumen. [5]

Estos materiales permiten diseñar componentes de diversas formas y tamaños pudiendo obtener las propiedades deseadas. Además es el resultado de una combinación física de materiales, que permanecen distintos durante todo el procesado del material, esta es la principal diferencia que presentan estos materiales respecto a las aleaciones convencionales, incluyendo los eutécticos o aleaciones que contienen precipitados, en las cuales están presentes varias fases formando una mezcla homogénea durante la solidificación y/o el tratamiento térmico. [8]

Los MMC's a pesar de ser más costosos y difíciles de elaborar frente a los PMC's, presentan multitud de ventajas como son la buena tenacidad y resistencia presentes aun estando a elevadas temperaturas, no absorben la humedad, por lo general son inmunes a la radiación y al fuego, además son buenos conductores del calor y la electricidad, y tienen la posibilidad de ser soldados fácilmente a otros componentes metálicos.



Respecto a las aleaciones metálicas convencionales que presentan un alto rendimiento como pueden ser los aceros perlíticos para cables, los MMC's es la única vía posible para la producción de materiales metálicos de todo tipo. Metales como el aluminio, el cobre o el magnesio no se pueden combinar con elevados volúmenes de carburo, de óxido o de nitruro utilizando técnicas convencionales de aleación, como pueden ser por fusión o por colada, sino que deberían utilizarse otras técnicas más sofisticadas. Ofrecen también una única vía para la producción de materiales con unas determinadas características y propiedades.^[9]

1.3. CERMETS Y CARBUROS CEMENTADOS ^[10-13]

1.3.1. Conceptos

Los *Cermets* y los *Carburos cementados* pertenecen al grupo de materiales compuestos de matriz metálica pero se suelen dejar fuera de dicho conjunto, ya que presentan características propias y poseen un grado de desarrollo superior al resto de MMC's.

El término de *metal duro o carburo cementado* (ampliamente extendido en los Estados Unidos) sirve para designar materiales duros y resistentes al desgaste tales como los carburos, nitruros o boruros de metales como pueden Vanadio, Cromo, Molibdeno, Wolframio... que se encuentran embebidos en una matriz metálica, normalmente de cobalto. El aumento de la concentración de cobalto en la superficie de las herramientas de corte mejora las propiedades, manteniendo al mismo tiempo la dureza y la resistencia al desgaste. El carburo de vanadio o el carburo de cromo, tienden a inhibir el crecimiento de los granos durante sinterización.^[12]

En 1890 nació el primer carburo sintetizado, el carburo de wolframio (WC), fue creado por un químico francés Henri Moissan, pero presentó multitud de defectos no fue hasta 1923 cuando se logró conseguir una buena consolidación del material a través de técnicas pulvimetalúrgicas, gracias a Schroete. Actualmente el carburo cementado que predomina es el WC-Co y normalmente cuando se menciona el término de carburo cementado está refiriéndose a este compuesto.



Le palabra *Cermet* deriva de las sílabas “cer” de ceramic y “met” de metal, al igual que los carburos cementados, estos materiales presentan un refuerzo cerámico embebido en la matriz metálica. Sin embargo este término, en la industria de los materiales de corte se ha reservado para aquellos materiales que presentan como refuerzo carburo de titanio (TiC) y carbonitruro de titanio (TiCN). La matriz metálica suele ser de Ni o Co.

El objetivo del desarrollo de los cermets, era la producción de materiales que combinaran las propiedades de los cerámicos como pueden ser la alta resistencia al desgaste, a la oxidación o la capacidad de mantener su dureza a elevadas temperaturas, con la de los metales entre otras su ductilidad y su buena conducción térmica.

Los cermets comparados con los metales duros presentan una mejor estabilidad térmica y dureza a altas temperaturas ^[14], propiedades muy beneficiosas para las herramientas de corte como pueden ser la alta resistencia que presenta el filo, la posibilidad de lograr bordes bien afilados, propiedades esenciales para el mecanizado de piezas de paredes delgadas etc.^[15] además poseen una mejor resistencia a la oxidación.^[16]

Por el contrario los metales duros se caracterizan por tener una mejor tenacidad, mayor facilidad a la hora de su procesado y una mayor resistencia al choque térmico.^[17]

En un estudio basado en las propiedades de algunos carburos cementados y cermets recubiertos con TiN / (Ti, Al, Si) N / TiN mediante el proceso de evaporación por arco catódico se obtuvieron una mejora de las propiedades respecto a los materiales sin recubrimiento y en particular se obtuvo una mayor dureza de los cermets que de los carburos cementados lo que implica una mayor vida para la herramienta de corte, como se refleja en los resultados de dicho estudio:^[18]

Designation	Material type	Material type + coating	Microhardness HV _{0.07}
W1	Cemented carbide	W1 uncoated	1800
		W2 uncoated	1900
W2	Cemented carbide	C1 uncoated	2450
		C2 uncoated	2500
C1	Cermet	W1 + TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN	3100
C2	Cermet	W2 + TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN	3190
W3	Cemented carbide	C1 + TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN	3310
		C2 + TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN	3330
W4	Cemented carbide	W3 + TiN	2000
		W4 + TiCN/Al ₂ O ₃ /TiC	2590
W5	Cemented carbide	W5 + TiCN/Al ₂ O ₃ /TiN	2300
		C3 + TiN/TiC/TiN	3000

Figura 1.6: Comparación de dureza entre carburos cementados y cermets con o sin recubrimiento^[18]

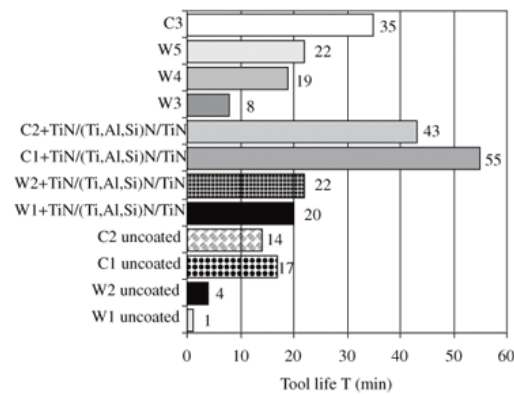


Figura 1.7: Comparación de la vida de la herramienta entre carburos cementados y cermets con o sin recubrimiento^[18]

En la producción de cermets se permite variar el tamaño de las partículas duras en la matriz, actualmente las partículas empleadas para su fabricación son muy pequeñas lo que permite anclar los bordes de grano, minimizando la posibilidad de fallo catastrófico de la herramienta.

1.3.2. Clasificación de los cermets

Los cermets se clasifican en función de su componente refractario, los principales grupos son el de los carburos, nitruros y carbonitruros, el resto se utilizan para aplicaciones muy concretas como se muestra a continuación:



- *Cermets base carburo:*

La mayoría de los cermets utilizados en la industria son de este tipo. Se incluyen el TiC. Sus propiedades, como la elevada resistencia a la temperatura, tensiones y ambientes corrosivos, lo convierten en el material idóneo para aplicaciones de corte, cermets basados en SiC son resistentes a la corrosión y a la fricción como pueden ser también los basados en carburo de cromo Cr_3C_2 , el ligante metálico puede ser Ni, Mo, Co, Al o Fe.

- *Cermets base nitruro:*

El nitruro de titanio (TiN) y el nitruro de boro cúbico (CBN) proporcionan excelentes resultados como materiales de corte si se combinan con el aglutinante adecuado. El nitruro de titanio y el nitruro de circonio (ZrN) combinados con una matriz de Co o Al tras recibir un tratamiento especial (nitruración por plasma) obtienen gran resistencia a la corrosión.

- *Cermets base carbonitruros:*

Pueden ser producidos con la adición de varios carburos como el Mo_2C , MoC o el TiC además de varios nitruros como el TiN o el MoN. Estos sistemas dan lugar a una descomposición en dos fases isoestructurales denominada “espinodal”, que mejora la mojabilidad por parte del aglomerante produciendo una microestructura más homogénea mejorando así las propiedades mecánicas.

- *Cermets base óxidos:*

En este grupo de cermets se incluyen los formados a partir de partículas de Al_2O_3 en matriz de Cr ideales para mecanizado a altas temperaturas o para materiales que estén sometidos a elevadas fuerzas de rozamiento. También incluye el dióxido de uranio (UO_2) y el dióxido de torio (ThO_2) sobre una matriz de aluminio, acero inoxidable o wolframio, utilizados como combustibles de los reactores nucleares.



- *Cermets base boruros:*

Estos cermets tienen una excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas frente al ataque de metales fundidos o en estado vapor. Algunos como el ZrB_2 resisten incluso la erosión de los gases de escape procedentes de la propulsión de los cohetes.

- *Cermets en partículas carbonosas:*

A esta categoría pertenecen los materiales que contienen grafito libre, mejorando el contacto eléctrico y proporcionando una superficie de lubricación.

1.3.3. Desarrollo de los cermets

En la tabla que se muestra a continuación aparece el desarrollo de los cermets a lo largo de los años.

Tabla 1.1: Desarrollo de los cermets^[19]

Año	Composición
1930-1931	WC-Co
1930	TiC-Mo ₂ C-(Ni,Mo,Cr)
1930	TaC-Ni
1933	TiC-TaC-Ni
1938-1945	TiC-VC-(Fe,Ni,Co)
1949-1955	TiC-(NbC)-(Ni,Co,Cr,Mo,Al)
1952-1954	TiC-(steel,Mo)
1960	TiC-(Ni,Mo)
1970	Ti(C,N)(Ni,Mo)
1974	(Ti,Mo)(c,N)-(Ni,Mo)
1975	TiC-TiN-WC-Mo ₂ C-VC-(Ni,Co)
1977-1980	TiC-Mo ₂ C-(Ni,Mo,Al)
1980-1983	(Ti,Mo,W)(C,N)-(Ni,Mo,Al)
1988	(Ti,Ta,Nb,V,Mo,W)(C,N)-(Ni,Co)-Ti ₂ AlN



Los cermets de carbonitruro de titanio (TiCN), base de este proyecto, han evolucionado a partir del desarrollo de las herramientas de corte de carburo de titanio (TiC). El primer cermet contenía un 70% de TiC, 12% de Ni y un 18% de MoC. Estas composiciones sinterizadas tenían una densidad de $6,08\text{g/cm}^2$, una dureza Rockwell de 92HRA y una resistencia a la rotura transversal de 860 MPa. Debido a su elevada dureza y resistencia y a su baja conductividad térmica, se consideraron adecuados para operaciones de corte que exigían grandes velocidades.^[11]

El desarrollo que llevaban a cabo las industrias de los países más avanzados, impulsó la creación de una gama de herramientas de corte basadas en carburos de titanio. Los cermets de carburo de titanio con matrices de níquel y molibdeno fueron consolidándose como herramientas de corte a alta velocidad, pero no eran adecuados en aplicaciones donde se requería resistencia mecánica y térmica.

Añadiendo un 7% de Aluminio se conseguía aumentar la resistencia de la matriz metálica luego solo faltaría mejorar la de la fase cerámica. Posteriormente se añadió un 5% de carburo de Vanadio (VC) con nitruro de titanio obteniéndose velocidades de corte mayores que sin dicha adición la adición de un porcentaje mayor de carburo de vanadio presentaba efectos negativos, mientras que la de nitruro de titanio era beneficiosa en el comportamiento mecánico del material. Las adiciones de TiN a un cermet cuya aleación contiene Al y VC implica mejoras en la resistencia a la deformación y al choque térmico, aunque posteriormente se llegó a la conclusión de que la adición de Al no era tan necesaria.

Las composiciones de TiC-VC-TiN-Ni-Mo fueron variando hasta alcanzar las cantidades óptimas de cada componente para aplicaciones específicas de mecanizado.

Estos materiales fueron patentados en 1976 se definieron como: “las aleaciones de carbonitruros están basadas en composiciones seleccionadas de Titanio y el grupo VI de los metales como refuerzo. El aglutinante es seleccionado entre los metales del grupo del Fe y del grupo VI de los metales que comprenden entre 5-45% de la composición”.

La tendencia es incrementar el contenido de nitrógeno para mejorar la estabilidad química, reducir el tamaño de grano y buscar la homogeneidad en los carbonitruros de partida.^[10]

Además los últimos años se está investigando sustituir las matrices de Ni y Co por otras más baratas y abundantes en las que además se puedan realizar tratamientos térmicos para mejorar las propiedades como puede ser el hierro (Fe).^[20]

1.3.4. Microestructura

La microestructura típica de un cermet de matriz níquel o cobalto, está compuesta por una fase dura de partículas pequeñas “core” uniformemente distribuidas en el seno de una matriz metálica, rodeadas de otra fase denominada “rim” generalmente formada por Mo. A priori los cermets de matriz hierro no tienen porque presentar esta forma, aunque si la matriz presenta un porcentaje de molibdeno suficiente para rodear las partículas duras, puede que se desarrolle esta microestructura “core-rim”

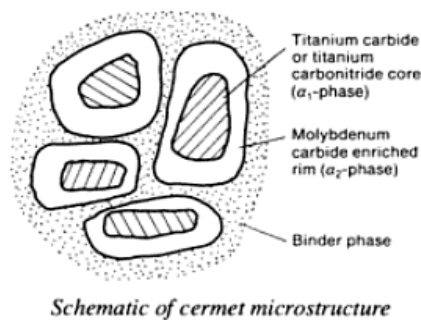
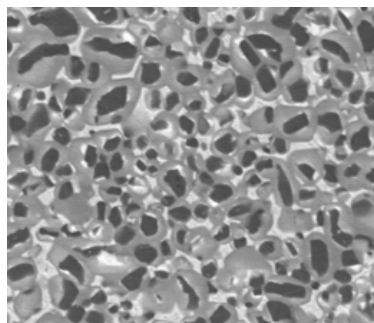


Figura 1.8: Microestructura tipo core-rim de un cermet^[11]



1.3.5. Propiedades

El objetivo del desarrollo de los cermets, era la producción de materiales que combinaran las propiedades de los cerámicos con la de los metales, como se mencionó en apartados anteriores.

Las características que aportan los metales son buena ductilidad y una elevada conductividad, la cual implica un menor gradiente térmico y por lo tanto una menor tensión térmica sufrida por parte del material.

Las propiedades que provienen del refuerzo cerámico son entre otras, la alta resistencia al desgaste, a la oxidación o la capacidad de mantener su dureza a elevadas temperaturas.

La dureza de los cermets es comparable a la de los carburos cementados, sin embargo cuando la temperatura del proceso aumenta considerablemente los cermets siguen manteniendo su dureza, esto permite que la velocidad de corte de las herramientas de material tipo cermet sea mayor, el desgaste del flanco de la herramienta es menor, por eso se utilizan como herramientas de corte^[21] comparando con el metal duro por excelencia el WC-Co, los cermets de TiCN, éstos presentan mayor dureza a altas temperaturas, resistencia al desgaste, estabilidad química, y resistencia a la deformación plástica a elevadas temperaturas.^[14]

Las propiedades de un material varían en función de su composición. Dependiendo de la utilidad que posteriormente se le dé al material, se pueden alcanzar unas características óptimas variando su composición. En la siguiente figura quedan reflejados algunos materiales a través de los cuales se pueden conseguir diferentes propiedades variando su composición.

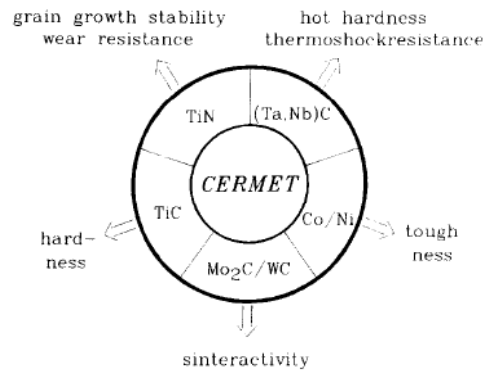


Figura 1.9: Propiedades en función de la composición de un cermet^[15]

1.3.6. Procesado

Los cermets se fabrican a partir de técnicas pulvimetalúrgicas, que se explicarán con más detalle en apartados posteriores, estas técnicas consisten en la mezcla de los polvos cerámicos y metálicos, seguida de una etapa de compactación y una posterior sinterización en fase líquida.

La etapa de la mezcla de los polvos, se puede realizar de manera convencional o mediante molienda, la de compactación puede realizarse en frío (CIP), en caliente (HIP) o uniaxial. Tras la compactación en frío, la sinterización será en fase líquida para lograr la densificación del material.

1.3.7. Aplicaciones

Las principales aplicaciones de los materiales tipo cermet se basan en sus características de resistencia al desgaste y en su capacidad de producir abrasión en otros materiales incluso a elevadas temperaturas, se usan sobre todo para aplicaciones tribológicas, es decir cuando dos metales están en contacto produciéndose entre ellos un movimiento relativo, los carburos y nitruros aunque poseen elevada resistencia y dureza en caliente, presentan fragilidad a temperaturas ordinarias. Además los cermets son capaces de trabajar a mayores velocidades que los carburos cementados, lo que permite mejores acabados superficiales.^[22]

Estos materiales son los que permitieron mecanizar aquellos que presentaban grandes dificultades para su conformado. Actualmente con este tipo de materiales se mecanizan aceros, aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio, metales no féreos entre otros muchos materiales.^[21]

La composición de los cermets se puede variar para fabricar herramientas en función de las características óptimas que se precisen en las en diferentes condiciones de trabajo. Por ejemplo a bajas velocidades y en trabajos intermitentes se requieren herramientas tenaces y resistentes a impactos, mientras que para mecanizados rápidos se precisan herramientas más duras y térmicamente más estables.

La mayor parte de las herramientas se mejoran mediante recubrimientos, generalmente realizados por PVD a baja temperatura para no modificar las propiedades conseguidas con los tratamientos térmicos, sin embargo en este proyecto no se estudiarán los recubrimientos.

En condiciones normales de operación no se puede evaluar el estado en el que se encuentra el filo de la herramienta, pero se puede revisar una vez haya finalizado el trabajo o haya surgido un fallo en la operación. Los principales problemas que pueden surgir están asociados con el filo recrecido y el desgaste de cráter, relativo a la adhesión de las virutas a la herramienta y a la descomposición térmica del material de la herramienta. En ensayos realizados con anterioridad por el grupo de investigación en tecnología de fabricación de la Universidad Carlos III ^[22], se demostró una mejora en el desgaste al añadir TiCN al acero rápido M2, como se puede ver en la siguiente imagen.

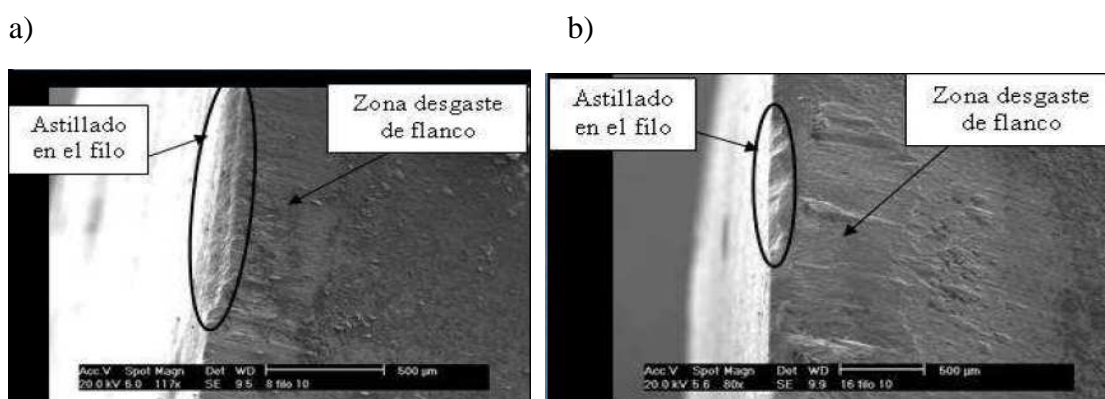


Figura 1.10: Análisis del desgaste a) M2 y b) M2 + 50% TiCN ^[22]

A continuación se muestran algunas imágenes de diferentes tipos de herramientas fabricadas a partir de cermet, podemos encontrar cermet en filos, brocas, fresas, plaquitas intercambiables....las operaciones de torneado son las más comunes para este tipo de materiales debido a la larga vida que presentan dentro de un amplio rango de velocidades de corte. La fabricación de estas herramientas es mediante técnicas pulvimetalúrgicas, la creación de los filos mediante estas técnicas es complicada, por lo que se estudió la posible creación de plaquitas cilíndricas y un posterior corte para la creación de los filos, el proceso se ve simplificado con la utilización de un único útil para obtener dos filos distintos y de un portaherramientas con el que se pueden ensayar diferentes ángulos de desprendimiento. De esta forma se reduce de forma muy importante el coste y dificultad del compactado de las plaquitas. El útil de compactación se diseñó para la obtención de plaquitas cilíndricas, cuya fabricación es más sencilla que la compactación de plaquitas comerciales.^[23]

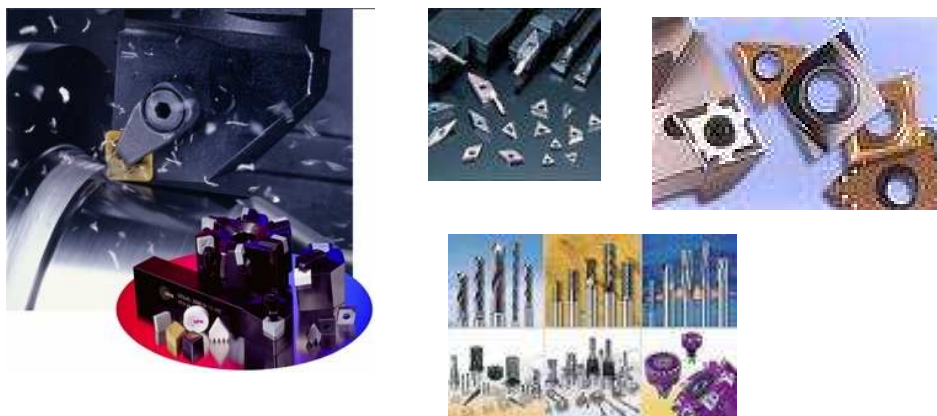


Figura 1.11: Herramientas fabricadas con cermet

1.4. ACEROS RÁPIDOS

1.4.1. Concepto y evolución de los HSS

Los aceros rápidos (HSS, High Speed Steel) son aleaciones base Fe utilizadas para la fabricación de herramientas, matrices, moldes y útiles en general, destinados a modificar la forma el tamaño y las dimensiones de otros materiales, incluyendo aceros, metales no férricos y plásticos, por cortadura, presión o arranque de viruta^[24]. Se

denominan así debido a la capacidad que poseen de mantener un alto valor de dureza (65-70 HRC) en aplicaciones de corte a altas velocidades^[25]

Los aceros rápidos están altamente aleados, los componentes de aleación son wolframio (W), vanadio (V), molibdeno (Mo), cromo (Cr) y en algunos casos está presente el cobalto (Co).

El origen de los aceros rápidos parece remontarse a 1868, cuando Robert F. Muhet accidentalmente descubrió que el acero que contenía wolframio, alcanzaba un valor de dureza enfriado al aire mientras que la mayoría de aceros necesitaban ser templados con agua para poder alcanzarlo. Posteriormente se fueron mejorando los resultados de las investigaciones añadiendo otros aleantes como el Cr, pero no fue hasta 1910 con el desarrollo del T1, cuando se definió el primer acero rápido basado en modernos estándares, contenía wolframio, cromo, y vanadio, este acero fue muy popular hasta los años 50 hasta que un tercio de la proporción de W fue sustituido por un 5% de molibdeno. Los avances en las investigaciones de nuevas composiciones de aceros rápidos se fueron sucediendo a lo largo de los años como se muestra en la Figura 1.12.^[11]

Date	Development
1903	0.70% C, 14% W, 4% Cr prototype of modern high-speed tool steels
1904	0.30% V addition
1906	Introduction of electric furnace melting
1910	Introduction of first 18-4-1 composition (AISI-T1)
1912	3 to 5% Co addition for improved hot hardness
1923	12% Co addition for increased cutting speeds
1939	Introduction of high-carbon, high-vanadium super high-speed tool steels (M4 and T15)
1940-1952	Increasing substitution of molybdenum for tungsten
1953	Introduction of sulfurized free-machining high-speed tool steel
1961	Introduction of high-carbon, high-cobalt super-hard high-speed tool steels (M40 series)
1970	Introduction of powdered metal high-speed tool steels
1973	Addition of higher silicon/nitrogen content M7 to increase hardness
1980	Development of cobalt-free superhigh-speed tool steel; development of CVD/PVD coated high-speed tool steels with improved service life
1982	Introduction of aluminum-modified high-speed tool steels for cutting tools

Figura 1.12: cronología de los desarrollos más importantes en aceros rápidos.^[11]



Actualmente hay multitud de variedades de estos aceros, dependiendo de la composición óptima solicitada en cada aplicación.

1.4.2. Clasificación y composición.

Existe una clasificación de acuerdo con el American Iron and Steel Institute (AISI), en ella se designa con T aquellos aceros que tienen Wolframio y con M aquellos que presentan el Molibdeno como principal elemento de aleación.

Los aceros rápidos convencionales se componen de un contenido de C entre 0.7-1.5%, entre un 1-20% de W, de 1-5% de V, hasta un 9% de Mo y alrededor de un 4% de Cr; algunos de ellos contienen Co.^[11]

Esta composición puede variar en función de las propiedades que se necesiten, puesto que cada elemento de aleación provoca un efecto en el material. Las composiciones más comunes de los aceros rápidos convencionales son:

Tabla 1.2: Composición química (% peso) de los aceros rápidos más comunes

AISI N°	%C	%Cr	%W	%Mo	%V	%Co
T1	0,7	4	18	-	1	-
T6	0,8	4	20	-	1,5	12
T15	1,5	4	12	-	5	5
M2	0,85	4	6	5	2	-
M3/1	1,05	4	6	5	2,4	-
M3/2	1,20	4	6	5	3	-
M35	0,9	4	6	5	2	5
M42	1,05	4	1,5	9,5	1	8

El efecto de los elementos de aleación más importantes se muestra a continuación:



- **Carbono:** cuando se incrementa la concentración de carbono, la dureza aumenta, al igual que la dureza a alta temperatura y el número de carburos, duros y estables, que contribuyen a aumentar la resistencia al desgaste. Es el elemento más importante desde el punto de vista del endurecimiento.

- **Cromo:** generalmente el cromo está presente en estos aceros en un 4%, esto se debe a que dicha concentración es la óptima para combinar la dureza con la tenacidad. La adición de Cr reduce la oxidación y evita que se descascarille el material durante los tratamientos térmicos. Mejora también el endurecimiento secundario, retarda la precipitación de los carburos en el revenido. Además contribuye a mejorar la mojabilidad entre fases. ^[20]

- **Wolframio:** mejora las propiedades de corte y dureza en caliente. Combinado con el carbono forma gran cantidad de carburos primarios del tipo M_6C variando la composición entre Fe_3W_3C y Fe_4W_2C o más comunes $(Fe,Mo,W)_6C$.

- **Molibdeno:** el efecto que realiza el molibdeno es similar al del wolframio, con la diferencia de poseer la mitad de peso en volumen, lo que implica un menor coste una menor densidad para obtener una misma estequiometría en los carburos.

- **Vanadio :** la adición de vanadio promueve la formación de carburos durísimos y estables a altas temperaturas (MC), con los que se aumenta significativamente la resistencia al desgaste y en menor medida a la dureza en caliente.

- **Cobalto:** no se trata de un elemento formador de carburos, por lo que se disuelve en la matriz, aumenta la dureza en caliente, mejora la dureza secundaria y mejora la conductividad. La adición de Co no es beneficiosa para la mejora de la tenacidad del material.

Existen otros elementos de aleación de este tipo de aceros presentes en alguna variedad de ellos, se trata de elementos formadores de carburos MC, tales como el Ti, Nb y Ta. También otros como el S, N, Al, Ni...

Los carburos formados dotan al material de una mayor dureza, los carburos presentan diferentes durezas como se muestra en la *Figura 1.13* siendo los más duros los MC, procedentes en mayor parte del Vanadio.

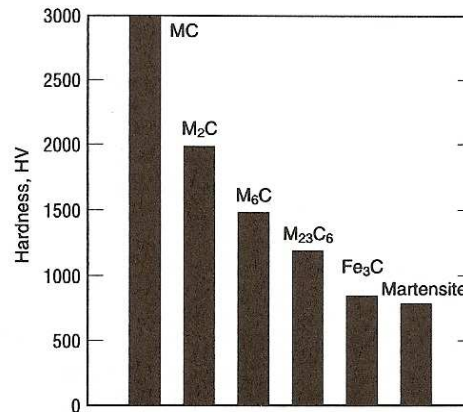


Figura 1.13: dureza de los carburos procedentes de los aceros rápidos, cementita y martensita ^[24]

La estructura de los carburos que no se disuelven en estos materiales aparece reflejada en la imagen superior, las aleaciones que poseen un mayor contenido de C son las que tienden a formar M₇C₃ antes que M₂₃C₆, ambos entran en disolución durante los tratamientos térmicos.

1.4.3. Microestructura.

La microestructura de los aceros rápidos tras los tratamientos térmicos de temple y revenido, consta de una matriz metálica (martensita revenida) con partículas duras (carburos), distribuidas homogéneamente. Dependiendo el tipo de acero rápido, o más bien la composición, y el porcentaje de cada elemento de aleación, se obtendrá una microestructura basada en la matriz metálica con diferentes carburos.

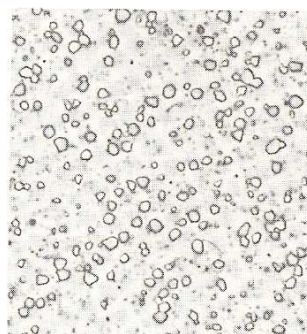




Figura 1.14: microestructura característica de aceros rápidos ^[11]

1.4.4. Propiedades

Las características generales que presentan los aceros rápidos convencionales son:

- Alta dureza (64HRC)
- Dureza en caliente, es importante para la fabricación de herramientas puesto que se alcanzan valores elevados de temperatura producidos por la fricción entre la herramienta y la pieza.
- Tenacidad
- Buena templabilidad
- Alta resistencia al desgaste

Dependen fundamentalmente de la composición de cada acero, dependiendo del porcentaje de elementos aleantes.

1.4.5. Procesado

La fabricación convencional de aceros rápidos implica la **fusión** del metal desarrollada fundamentalmente a través de la utilización de horno eléctrico de arco y del horno de inducción, **colada** en pequeños lingotes debida a la baja conductividad que presentan los aceros rápidos la microestructura deseada es difícil de obtener, el tamaño de grano será mayor, además existe riesgo de formación de grietas debido a los gradientes de temperatura. Para conseguir un mayor control de la solidificación es necesario recurrir a tecnologías de refusión del electrodo consumible lo que permite un ajuste de la velocidad de enfriamiento, posteriormente se desarrolla el **conformado en caliente**, generalmente forja o laminación, en la que se rompen los carburos eutécticos y se dispersan en bandas en la dirección de deformación por la matriz ferrítica provocando una anisotropía en el material como puede verse en las siguientes imágenes, seguida de un **recocido** donde se produce un ablandamiento del material para realizar el **mecanizado**. Todos estos pasos van seguidos de complejos tratamientos térmicos. Resultando una microestructura heterogénea y de grano grueso.

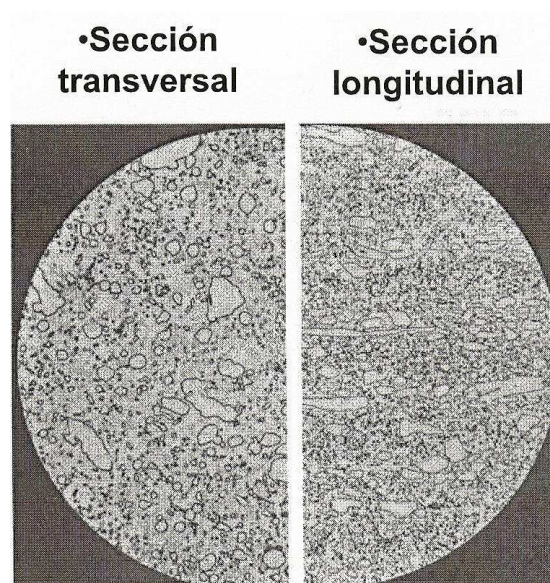


Figura 1.15: microestructura transversal y longitudinal tras la laminación.

Empleando técnicas pulvimetalúrgicas se puede obtener una estructura más homogénea, con los carburos uniformemente distribuidos por la matriz, tamaños de granos menores, un mejor ajuste de la composición, una mejor respuesta a los tratamientos térmicos disminuyendo el tiempo de austenización por menor tamaño de

los carburos, una compleja combinación de compuestos (imposible por otros métodos). Lo que se conseguiría una mejora de la tenacidad y de la aptitud al mecanizado, una mejor resistencia al desgaste y al comportamiento en el corte.

Los aceros rápidos se obtienen por este método partiendo de polvos prealeados obtenidos por atomización en gas o en agua, son procesados por compactación isostática en caliente (HIP) en frío (CIP) o uniaxial. Tras la compactación en frío se lleva a cabo la sinterización directa o natural o en fase líquida.

1.4.6. Tratamientos térmicos^[11, 24, 25]

Tras los tratamientos térmicos las propiedades de los HSS resultan ampliamente mejoradas. En este tipo de aceros los tratamientos más habituales son el temple seguido de sucesivos revenidos, dependiendo las propiedades que se quieran obtener.

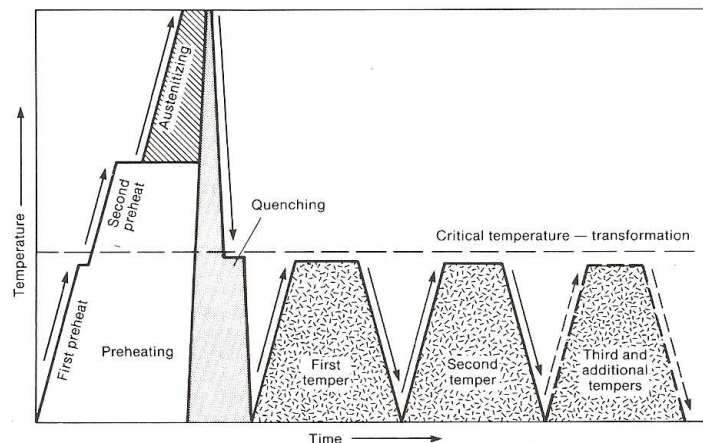


Figura 1.16: Esquema de las etapas de los tratamientos térmicos de los aceros rápidos

a) Austenización y temple

Si los aceros se calientan a temperaturas superiores a los 900°C se llevará a cabo la transformación de α (ferrita) \rightarrow γ (austenita). La estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) que posee la austenita favorece la entrada de elementos de aleación en solución sólida en la red. Estos elementos provienen de la disolución de los carburos primarios, principalmente de los $M_{23}C_6$, M_6C , ya que los MC apenas se disuelven. Como resultado, la composición de la matriz se enriquece de forma considerable en carbono y elementos formadores de carburos (W, Mo, Cr).

En la Figura 1.17 se puede ver, como al aumentar la temperatura de austenización, el porcentaje de carburos disueltos en la matriz es mayor.

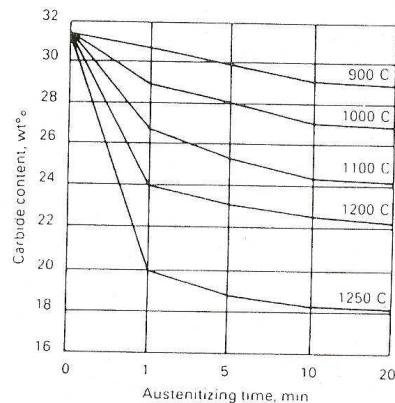


Figura 1.17: Efecto de la temperatura de austenización en la disolución de carburos.

Las temperaturas y tiempos de austenización empleados en la industria varían en función de la aplicación del material. Existen rangos de temperaturas y tiempos recomendados para la austenización que tienen en cuenta la posibilidad de crecimiento de carburos y fusión incipiente. Temperaturas próximas a la temperatura de solidus conducen a dureza elevada y baja tenacidad, propiedades adecuadas para los procesos de corte, siempre que éste no sea interrumpido.

Tras la austenización los aceros suelen someterse a un enfriamiento acelerado durante el cual se produce la transformación austenita \rightarrow martensita. El temple puede llevarse a cabo en aire, gas, agua o aceite. La transformación martensítica queda definida por las temperaturas de inicio (M_s) y final (M_f) de la transformación. En general $M_f < 0^\circ\text{C}$, por lo que a temperatura ambiente suelen coexistir martensita y cierta cantidad de austenita retenida.

Los aceros rápidos contienen un elevado porcentaje de elementos de aleación, lo que provoca un retraso de las velocidades de formación de perlita y bainita, facilitando la transformación martensítica. Como la matriz se había enriquecido de carbono la martensita alcanza una mayor dureza, pues ésta se debe exclusivamente al contenido de carbono.

La existencia de austenita retenida empeora las propiedades mecánicas por lo que se realizan posteriores revenidos para eliminarla.



b) Revenido

Tras el temple gran cantidad de elementos en solución quedan atrapados en la red tetragonal de la martensita; al calentarla a temperaturas del orden de 500-600°C, se favorecen los procesos de difusión que originan la precipitación secundaria de carburos, de manera que la martensita expulsa parte de los elementos de aleación que la distorsionan. Además, debido a esta precipitación, también tiene lugar una disminución de la concentración de carbono en la martensita, lo que propicia un flujo de este elemento desde la austenita retenida adyacente y como consecuencia el valor de la temperatura M_s aumenta, haciendo posible que la austenita retenida se transforme en martensita durante el enfriamiento al aire que tiene lugar tras el revenido.

Normalmente son necesarios tres revenidos para eliminar toda la austenita retenida. Se debe tener en cuenta que la austenita retenida se estabiliza con el tiempo, por lo que una vez templado el material, conviene realizar los revenidos lo antes posible.

Por tanto la estructura de los aceros rápidos tras los revenidos, está formada por carburos precipitados en una matriz de martensita revenida, estructura que proporciona valores de dureza de hasta 70HRC.

1.4.7. Aplicaciones

Los aceros rápidos se emplean para fabricar herramientas de corte debido a sus excelentes propiedades para desarrollar dicha aplicación; pueden ser también utilizados para desarrollar las funciones de matricería y estampación, es decir para fabricar útiles de conformado en frío; también están ampliamente extendidos como componentes estructurales en la industria del automóvil, aeroespacial (cojinetes, asientos de válvulas...).



Figura 1.18: Componentes fabricados de acero rápido.

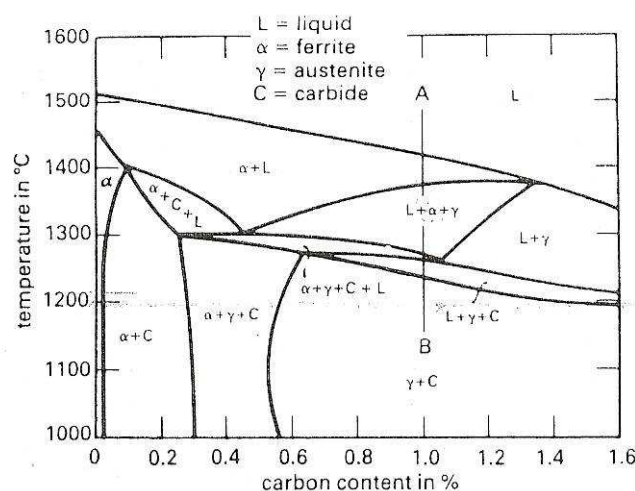
1.4.8. Características del acero rápido M2

El M2 es uno de los aceros rápidos más conocidos y utilizados en la industria de los materiales para herramientas. Esta es una de las razones por las que se ha seleccionado como matriz del material compuesto objeto de este estudio. Otra de las razones por las que se ha seleccionado un acero rápido es por los aleantes que contiene que según se indica en la literatura^[14,46] mejoran la mojabilidad con el TiCN utilizado como refuerzo. Además en este tipo de aceros tras el temple y revenido se alcanza una dureza elevada, lo que implica la necesidad de un menor porcentaje de fase cerámica con respecto a otros cermet.

En estudios previos queda demostrado que el uso del M2 como matriz del cermet incrementa las propiedades mecánicas, obteniendo además unos valores de densidad relativa muy cercanos a los de la total densificación.^[20]

a) Tratamientos térmicos en el M2.

En la figura 1.19 se muestra el diagrama de fases correspondiente al acero rápido



M2, material objeto de este proyecto.

Figura 1.19: Diagrama de fases de equilibrio del acero rápido M2^[25]

Tras la solidificación este acero presenta una estructura formada por carburos eutécticos en una matriz de ferrita. Para endurecerlo es necesario someterlo a tratamientos térmicos de temple y revenido, las condiciones de los tratamientos tienen una gran influencia en las propiedades finales del acero.

En la figura 1.21 se puede ver el efecto que provoca la variación de la temperatura de austenización en el M2, llegando a la conclusión de que al aumentar la temperatura de austenización, mayor es la fracción de carburos disueltos en la matriz. Puesto que los carburos primarios inhiben el crecimiento de grano mediante el anclaje de las juntas, la desaparición de los mismos puede provocar el aumento el tamaño de grano de la austenita lo que llevaría a valores de dureza menores.

En la grafica, el tamaño de grano se expresa por medio del índice SG (Zinder – Graff), el cual equivale al número de granos interceptados por una línea de 125mm de longitud dibujada sobre una imagen de la microestructura del acero tomada a 1000 aumentos. Por tanto la caída de la curva, indica un aumento del tamaño de grano con el aumento de la temperatura.

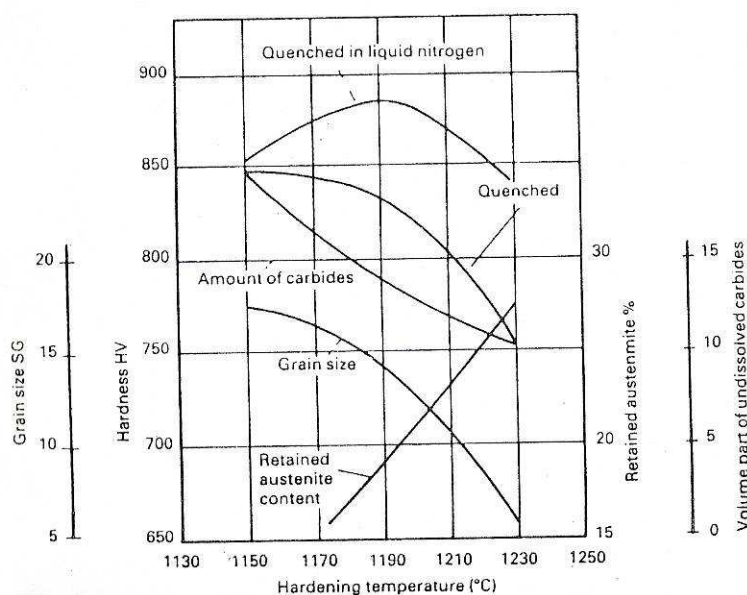


Figura 1.20: Efectos de la temperatura de austenización en las propiedades del M2 al templar^[25]

El efecto de la temperatura de austenización sobre la dureza que presenta el M2 tras el temple viene también representado en la figura 1.21. A temperaturas menores de 1175°C el acero rápido M2 no desarrolla plenamente el proceso de obtención de altos valores de dureza, pues no existen suficientes carburos en disolución. Para valores superiores a 1200°C el valor de dureza tras el temple disminuye debido al exceso de carbono y elementos de aleación que existen en disolución, que provoca un exceso de austenita retenida debido al exceso de carbono como se deduce en la Figura 1.21.^[11]

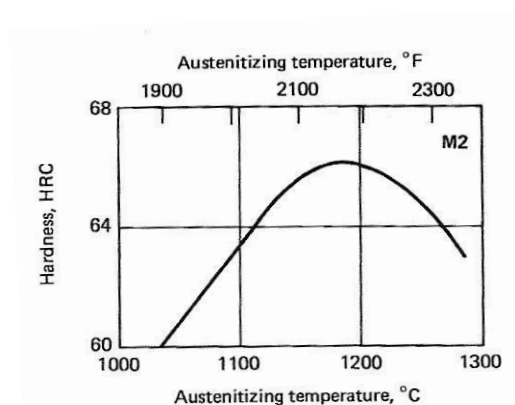
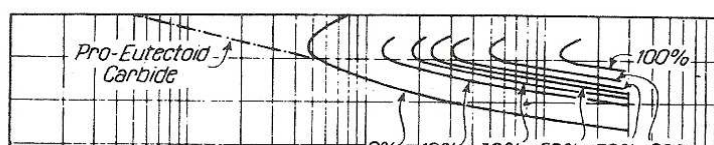


Figura 1.21: Variación de la dureza del acero rápido M2 en función de la temperatura de austenización^[11]

Tras la austenización se lleva a cabo la operación del temple, las características de transformación del M2 están tipificadas por el diagrama TTT.

Como se comentó con anterioridad, la composición de los aceros rápidos presenta un elevado porcentaje de elementos de aleación, en especial el M2, donde se muestra su composición, lo que provoca un retraso de las velocidades de formación de perlita y bainita, facilitando la transformación martensítica. A continuación se adjunta el diagrama de transformación isotérmica o diagrama T-T-T del M2. En el que se puede observar que la velocidad crítica de enfriamiento no es excesivamente elevada, facilitando la transformación martensítica cuando se realiza el templeado a velocidades más lentas que las convencionales.

M2 Tool Steel



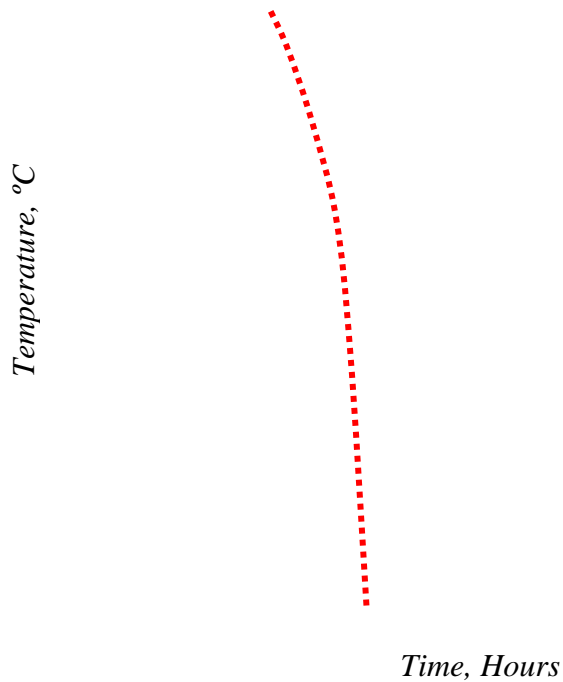


Figura 1.22: diagrama TTT de fases del acero rápido M2 ^[26]

El contenido de carbono también influye considerablemente en la cantidad de austenita retenida que presenta el metal. Esto queda reflejado en la gráfica de la figura 1.23 donde se observa que al aumentar la cantidad de carbono presente en el material el porcentaje de austenita retenida que contiene es mayor necesitando tratamientos posteriores para eliminarla.

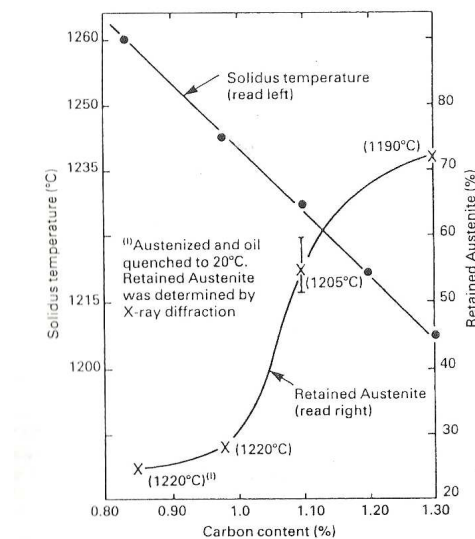


Figura 1.23: efectos del contenido de carbono del M2 en la retención de austenita al templar ^[25]

Una vez realizado el temple, la microestructura del material está formada por martensita, carburos que no se hayan disuelto en la austenización y austenita retenida, que aumenta si el contenido de carbono es mayor y se estabiliza debido a la gran cantidad de elementos que se disuelven en la austenita liberando carbono, el cual influye directamente en la dureza de la martensita. Por ello es necesario tras el temple un tratamiento de acondicionamiento de la martensita para aumentar su tenacidad y reducir o eliminar en la medida de lo posible la cantidad de austenita retenida que existe.

Al calentar la martensita a temperaturas del orden de 500-600°C aparecen procesos de difusión que originan la precipitación de carburos secundarios, la austenita se desestabiliza y se transforma en martensita. El número de revenidos es variable en función del tipo de acero, por ejemplo un acero M2 con 0.85% de carbono con un revenido a 550°C durante 2 horas está libre de grandes cantidades de austenita mientras que para un acero M2 con 1.1% de carbono solo se libera un 15% de austenita.

La temperatura de revenido influye directamente en la dureza del material, estas temperaturas son del orden de 500-600°C pues a temperaturas mayores los carburos precipitados engrosan y pierden la capacidad de endurecer el material. En la figura 1.24 se puede apreciar la variación de dureza para un acero M2 con una temperatura de austenización de 1220°C, para diferentes tiempos de duración del proceso, en función de temperaturas de revenido. En la gráfica se puede observar cómo el M2 sufre un endurecimiento secundario a temperaturas por encima de 375°C; si el tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores a 595°C aproximadamente, los valores de dureza disminuyen.

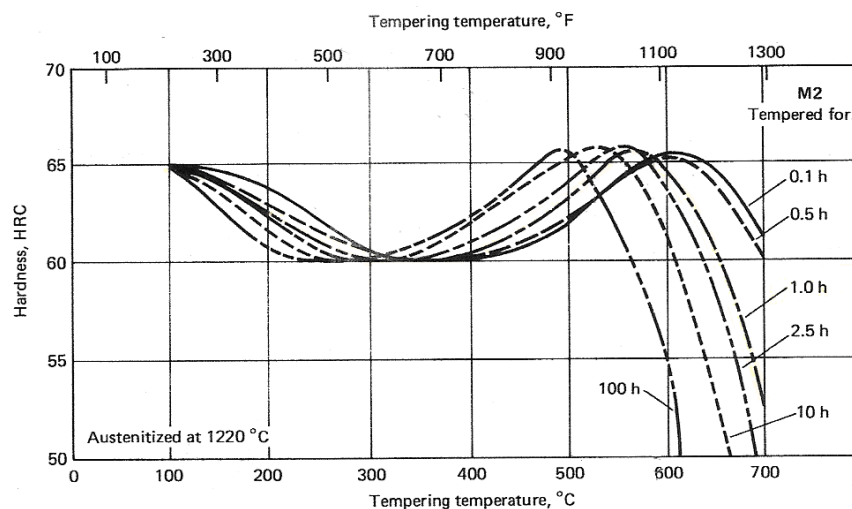


Figura 1.24: efecto del tiempo y la temperatura de revenido en la dureza del acero rápido M2^[25]

El tiempo de revenido no influye considerablemente en los valores de dureza obtenidos, pues un mayor tiempo por ejemplo 100h no supone un incremento de la dureza, por lo que en este proyecto el tiempo de revenido será de 1h.

A continuación se muestra un gráfico, más completo en el que se muestra la dureza que presenta el material para deferente temperaturas de de austenización y revenido para el M2. encontrándose los mayores valores de dureza en el rango de temperaturas de revenido comprendido entre 500 y 570°C aproximadamente y para una temperatura de austenización de 1230°C.

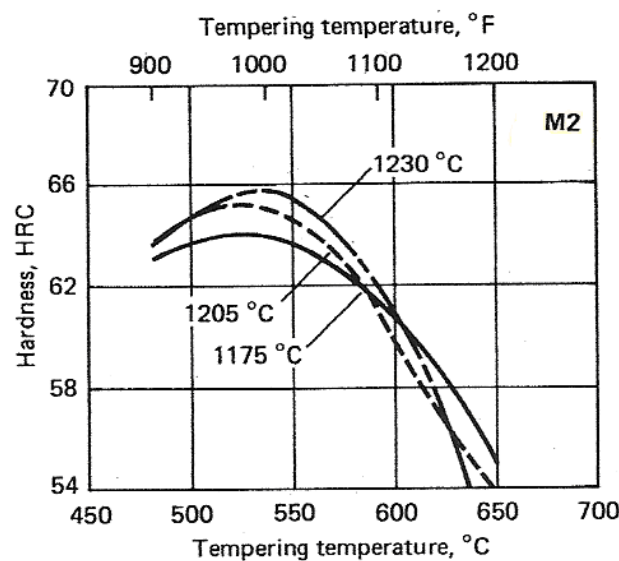


Figura 1.25: Variación de la dureza en función de las temperatura de austenización y revenido del acero rápido M2 ^[25]

Por tanto durante el revenido se llevan a cabo dos fenómenos contrapuestos:

- Endurecimiento por transformación de austenita retenida en martensita y precipitación de carburos secundarios.
- Ablandamiento por revenido de la martensita.

El primer efecto presenta una mayor importancia en aceros que posean un elevado contenido de aleantes, como es el material en que se basa este proyecto.



La temperatura y tiempo de austenización varían en función de la aplicación, y de las características que precise el material al igual que la temperatura de revenido. En este proyecto se estudiará la influencia de la variación de la temperatura de austenización para los valores de 1150°C y 1200°C, y las temperaturas de los revenidos serán 530°C, 560°C y 590°C.

1.5. CARBONITRURO DE TITANIO

Los cermets con refuerzo de TiCN se utilizan en herramientas de corte debido a su alta estabilidad química y térmica, así como su dureza a alta temperatura, resistencia a la oxidación, sobre todo para herramientas de torneado, puesto que soportan altas velocidades de corte manteniendo su resistencia al desgaste aun trabajando a altas temperaturas como las que se alcanzan en el torneado. En estudios anteriores se ha demostrado la mejora que presentan en las propiedades mecánicas los materiales que han sido reforzados con TiCN. ^[48]

Las propiedades que los caracterizan son:

- Alta dureza a altas temperaturas
- Estabilidad química
- Resistencia al desgaste
- Resistencia a la deformación plástica a elevada temperatura
- Bajo coeficiente de fricción

El TiCN fue desarrollado a partir de TiC mediante la adición de TiN en los años 70. La formación de esta solución sólida se puede explicar mediante un mecanismo sustitucional donde los átomos de carbono sustituyen a los de nitrógeno, dando como resultado una estructura tipo NaCl en la que los átomos de Ti están ordenados mientras que los de C y N están dispuestos al azar. ^[27]

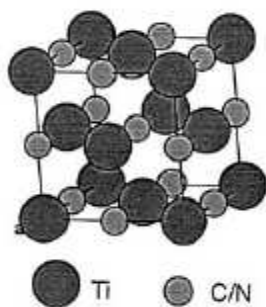


Figura 1.26: Estructura cristalina del TiCN

Se ha estudiado la adición de nano partículas de TiN al TiC, y se ha observado una mejora en la dureza, la resistencia y en la tenacidad de los cermet, pero el porcentaje de TiN no puede ser ni muy elevado ni muy bajo, como se explicará a continuación. Se cree que el TiN se encuentra en los límites de grano del TiC anclándolos, de tal forma que se experimenta el aumento en la dureza y resistencia.^[28]

Las propiedades de los cermet reforzados con TiCN se ven influenciadas por la composición de éste. Un aumento en el porcentaje de TiC tendrá como consecuencia un aumento en la dureza del cermet, sin embargo el TiN impide el crecimiento de grano al reducir el espesor del “rim”. La adición de TiN implica un empeoramiento de la dureza pero mejora la tenacidad.^[29] Si el tamaño de los polvos de TiCN es el menor posible la microestructura del cermet será más homogénea y pudiéndose lograr mejoras en la dureza y en la tenacidad a fractura del material.^[30]

En algunos trabajos se ha desarrollado el estudio de la influencia del ratio C/N en la solución sólida de TiCN, estudiando la dureza y la resistencia a la ruptura transversal, obteniéndose los mejores resultados para un valor del ratio C/N=1 como puede verse en la figura, donde se recogen los valores experimentales de dicho estudio.^[15]

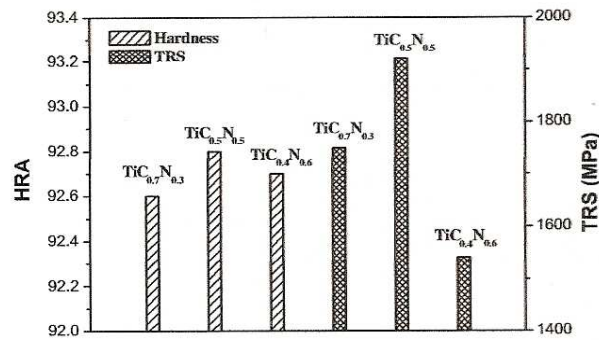


Figura 1.27: Propiedades de los cermets vs C/N ratio en TiCN.

El refuerzo se encuentra en la matriz en un 50% en volumen, un porcentaje muy elevado, normalmente se considera que la fracción cerámica no debe superar un 30% en volumen si se trata de materiales compuestos para aplicaciones estructurales, debido a que los valores de tenacidad y ductilidad son demasiado bajos. Investigaciones recientes en materiales compuestos de matriz metálica, en este caso el aluminio, presentan refuerzo cerámico de hasta un 50%, siendo resistentes y con relativa ductilidad a pesar de los elevados contenidos de cerámico. ^[31]

1.6. PULVIMETALURGIA CERMETS

Los materiales tipo cermet se suelen fabricar por pulvimetalurgia, la cual consiste en una técnica de conformado de materiales que se basa en la producción de componentes metálicos, cerámicos o compuestos a partir de polvos y a través de un proceso denominado sinterización. ^[10]

Las etapas que comprende este proceso son las siguientes:

- Mezcla de polvos
- Compactación de los polvos
- Sinterización

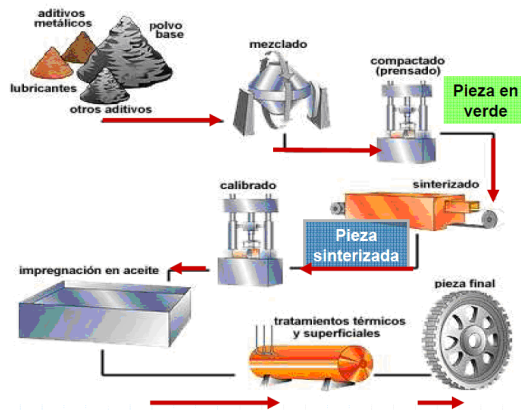


Figura 1.28: Principales etapas de la pulvimetalurgia

1.6.1. Producción del polvo.^[32,11]

La producción del polvo puede realizarse de forma química, electrolítica, mecánica o por atomización. La diversidad de tamaño, forma y morfología superficial de los polvos depende de las condiciones del proceso. Generalmente los polvos se obtienen por atomización, el metal líquido cae libremente, mientras se le bombardea con agua o gas a alta presión, rompiendo al metal en pequeñas gotas que experimentan un enfriamiento acelerado.

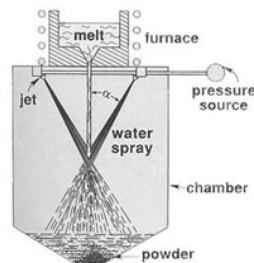


Figura 1.29: Esquema de la producción de polvos por atomización con agua.

Los polvos atomizados en gas presentan una morfología más esférica que los atomizados con agua que presentan formas irregulares.

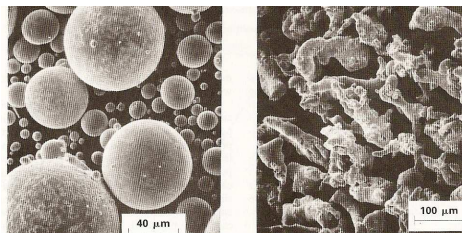


Figura 1.30: Polvo atomizado con gas y con agua.

1.6.2. Mezcla de polvos

Una vez obtenido el polvo del metal y el del cerámico, se mezclan. La mezcla de los polvos puede realizarse de manera convencional o mediante molienda mecánica. Durante este proceso las partículas de la fase dura se irán cubriendo por el metal, que actúa como aglomerante.

1.6.3. Compactación de polvos

Existen diversos métodos para llevar a cabo la compactación de polvos, compactación en frío, en caliente, por moldeo por inyección...

- Compactación en frío, puede desarrollarse mediante **presado uniaxial** de simple o doble efecto, los polvos son compactados en una matriz especial para cada proceso de producción, proporcionando en la medida de lo posible las dimensiones finales de la pieza, fabricada de metal duro. Para la realización de este trabajo la técnica que se ha empleado es la compactación uniaxial de simple efecto. El polvo sufre la presión desde las superficies superior y/o inferior, por lo que la distribución de la densidad de la pieza obtenida no es perfectamente homogénea. Se suelen fabricar formas sencillas

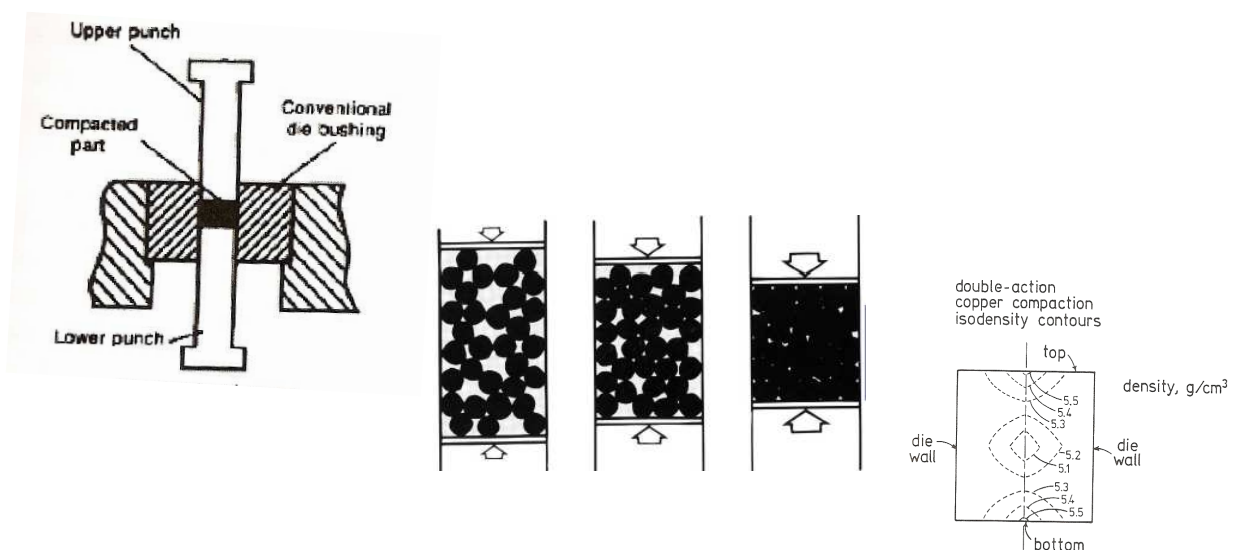


Figura 1.31: Prensado uniaxial de doble efecto

- **Prensado isostático** en frío, utiliza moldes deformables de la forma requerida para contener el polvo, se ejerce una presión simultánea y uniforme desde todos los lados hacia el centro de gravedad de la masa de polvos. La fricción existente con las paredes de la matriz se elimina y la distribución de la densidad del polvo es más homogénea. Existe el método de la bolsa seca o el de la bolsa húmeda (el molde relleno de polvo se encuentra rodeado de fluido hidráulico).
- **Extrusión en caliente**, para carburos ultrafinos con la adición de plastificantes se utiliza para piezas con una elevada relación longitud-sección.

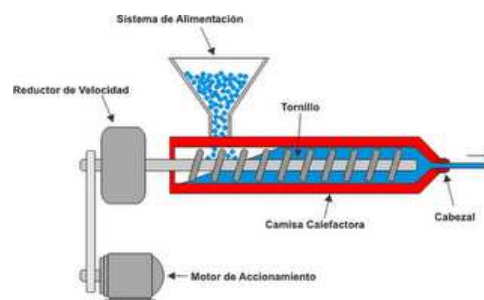


Figura 1.32: Esquema simplificado extrusión en caliente

- **Moldeo por inyección**, los polvos mezclados con refuerzo polimérico para proporcionar viscosidad al fluido, se ejerce una presión externa para llenar el molde, posteriormente se desprende dicho molde, se extrae el refuerzo y se densifica por sinterización. Como se puede ver esquemáticamente en la Figura 1.33.

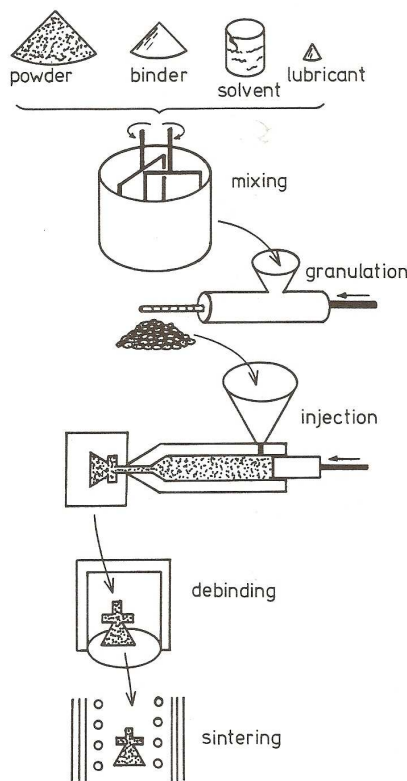


Figura 1.33: Esquema simplificado moldeo por inyección

1.6.4. Sinterización.

La sinterización es un proceso en el que las partículas se unen cuando se calientan a una determinada temperatura. Según la norma ISO, la sinterización es un tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas. Durante la sinterización coexiste la fase líquida con partículas sólidas. La unión entre partículas produce cambios significativos en la porosidad del material y en sus propiedades como pueden ser la resistencia, ductilidad, conductividad.^[33]

La secuencia clásica durante LPS (Liquid Phase Sintering) está formada por tres etapas principales, reordenamiento, solución-reprecipitación y engrosamiento microestructural.

Los parámetros que controlan la sinterización son entre otros:



- Temperatura $2/3$ ó $4/5$ de la temperatura de fusión
- Tiempo
- Composición del material
- Atmósfera, cuyas funciones son:

Ayudar a eliminar el lubricante.

Evitar la oxidación y reducir óxidos.

Evitar la descarburación y carburar.

Mantener una cierta presión positiva a la salida del horno.

Asegurar un purgado seguro. Impedir las entradas de aire.

Asegurar un resultado uniforme en la sinterización.

El desarrollo de la tecnología más moderna de la sinterización en fase líquida se centra en la producción de carburos cementados. En el primer tercio del siglo XX se investigó el desarrollo de los materiales y herramientas de mecanizado, a principios de los años 20 se patentaron los carburos con aglomerantes de aleaciones metálicas, la sinterización se realizaba con una fase líquida formada por acero, níquel o cobalto. La sinterización líquida permitía la formación de carburos densos con propiedades superiores a ningún otro material de corte conocido hasta entonces. Actualmente los carburos cementados son un componente básico en las operaciones industriales por lo que los avances en sinterización líquida cada vez mejoran las propiedades requeridas para cada aplicación.

Muchos estudios se centran en la reducción del tiempo de sinterización y en la mejora de las propiedades. El ciclo de sinterización en los metales duros puede ser reducido en un 70% respecto a los ciclos iniciales. Esto se puede conseguir mediante una combinación de rápido desencerado y un veloz calentamiento tras este proceso. El uso de atmósferas reducidas conlleva una disminución del tiempo de desencerado.^[34]

En la mayoría de los sistemas de sinterización líquida, las reacciones químicas entre la fase sólida y la líquida son débiles por lo que la energía superficial domina el efecto en el tiempo de sinterización, para un mejor recubrimiento de la fase sólida por la fase líquida se requiere una baja energía superficial.

La mojabilidad describe el equilibrio entra las tres fases presentes en la microestructura sólido, líquido y vapor. La determinación de dicho parámetro se basa en la medida del ángulo de contacto entre las fases. Para relacionar el ángulo de contacto θ entre las fases líquida, sólida y vapor se emplean las tensiones de superficie, proyectando todas las tensiones sobre el plano perpendicular a la gota, relacionándolas mediante la ecuación de Young.^[35]

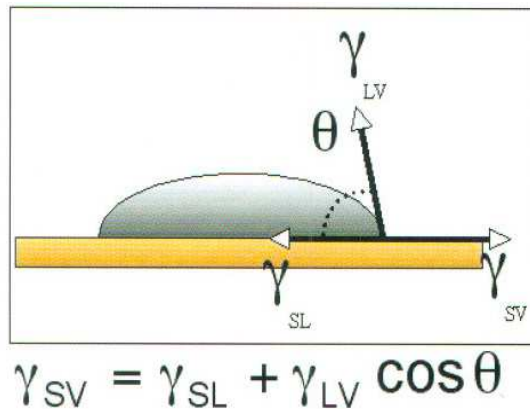


Figura 1.34: Tensiones superficiales y ángulo de contacto.

γ_{SV} : tensión superficial sólido-vapor

γ_{SL} : tensión superficial sólido-líquido

γ_{LV} : tensión superficial líquido-vapor

La energía se reduce si $\gamma_{SL} < \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$, y el líquido poseerá una buena mojabilidad si θ tiende a 0, como se muestra en la imagen inferior, un líquido con mayor mojabilidad tratará de ocupar la posición con menor energía libre, y fluye hacia los capilares menores que tienen la mayor energía por unidad de volumen.



Figura 1.35: Grado de mojabilidad

I mezcla de polvos, se compone de los de la base metálica, los cerámicos entre los que existen poros.

II reorganización, formación de líquido y difusión

III solución- precipitación, difusión y crecimiento de grano.

IV engrosamiento microestructural, estado sólido, eliminación de poros, crecimiento de grano y contacto entre partículas

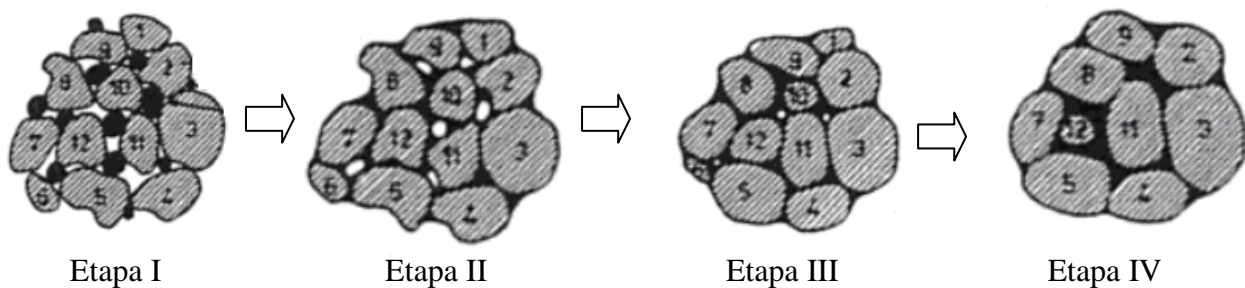


Figura 1.36 Etapas sinterización en fase líquida.

- Etapa II: Reordenamiento

La temperatura alcanzada en la sinterización provoca la formación de fase líquida, lo que implica una rápida densificación debida a las fuerzas de capilaridad ejercidas sobre las partículas de fase sólida. La eliminación de la porosidad ocurre a medida que el sistema reduce su energía superficial. Es necesario tener en cuenta los factores que influyen en el reordenamiento como son: la cantidad de líquido, el tamaño de las partículas, la homogeneidad de las mezclas.

- Etapa III: Solución-precipitación

Los procesos de solución y precipitación ocurren simultáneamente al reordenamiento, no cobran importancia hasta que éste finaliza. Consiste en la etapa final de la densificación, crecimiento de grano y reapilamiento. La microestructura en estos procesos se caracteriza por ser gruesa, puesto que la solubilidad es inversamente proporcional al tamaño de grano, la diferencia de solubilidades debida a la diferencia de



tamaños de grano establece un gradiente de concentración en el líquido que transporta el material desde los granos pequeños a los grandes por difusión, maduración de Ostwald, realizándose un crecimiento progresivo de los granos de mayor tamaño.

- Etapa IV: Engrosamiento de la microestructura.

La maduración de Ostwald continua y los poros residuales aumentan siempre que siga existiendo gas en su interior, dando lugar a un hinchamiento compacto. Durante el crecimiento del poro, la presión en los poros disminuye.

Generalmente, las propiedades de los materiales sinterizados se ven afectadas si se prolonga la etapa final de la sinterización, por lo que se prefieren tiempos de sinterización menores.



CAPÍTULO 2.

MOTIVACIÓN

Y

OBJETIVOS



Los materiales compuestos tipo cermet reforzados con TiCN son usados en la fabricación de herramientas de corte debido a la elevada estabilidad térmica y química, a la alta dureza a elevadas temperaturas, a la resistencia a la oxidación y a la elevada resistencia al desgaste.

En este tipo de cermet la matriz metálica ha sido hasta ahora Ni y/o Co, sin embargo en los últimos años existe un interés creciente en sustituir estos metales por Fe, debido a su menor toxicidad y coste, así como su capacidad de endurecimiento térmico.

Los cermets con TiCN como refuerzo presentan dos desventajas, la primera de ellas es la menor mojabilidad entre la matriz metálica y el TiCN comparado con los otros cermets reforzados con otros cerámicos. Esta pobre mojabilidad puede ser mejorada con distintos elementos de aleación como Cr, W, o Mo^[14,46] por esto la matriz utilizada en este trabajo es el acero rápido M2 que contiene estos elementos de aleación en su composición, ya que estos elementos implican una reducción en el ángulo de contacto.^[36] La adición de Mo debe de ser del orden del 4% en peso, pues si es superior la flexión y la tenacidad a fractura tienden a disminuir y la variación de dureza no se ve influenciada si se incrementa en mayor medida el Mo.^[37]

Los estudios de sinterabilidad de este material han sido ampliamente investigados en trabajos anteriores, sin embargo, el estudio de los tratamientos térmicos se ha realizado en menor medida, si bien los resultados han sido muy interesantes.

Se propone con este trabajo realizar un estudio más detallado, variando la temperatura de austenización y revenido.

El objetivo principal del presente proyecto es estudiar la influencia de la realización de tratamientos térmicos, temple y dos revenidos, variando la temperatura de austenización (1150°C-1200°C) y la de revenido (530°C-560°C-590°C), manteniéndola constante tanto para el primer como para el segundo revenido, y poder establecer una relación entre las propiedades, microestructura y composición de dicho material.



CAPÍTULO 3.

MATERIALES

Y

METODOLOGÍA



3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES

3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1. Procesado

- a) Mezcla
- b) Compactación
- c) Sinterización
- d) Tratamientos térmicos
 - d.1) Austenización y Temple
 - d.2) Doble revenido

3.2.2. Caracterización

- a) Caracterización del polvo.
- b) Caracterización del material sinterizado y del material sinterizado y tratado térmicamente.
 - b.1) Propiedades físicas. Densidad.
 - b.2) Composición química
 - b.3) Caracterización microestructural
 - ❖ Microscopía óptica
 - ❖ Microscopía electrónica de barrido (MEB)
 - ❖ Difracción de rayos X (DRX)
- c) Propiedades mecánicas. Dureza.
 - c.1) Rockwell (HRC)
 - c.2) Vickers (HV)

3.1. MATERIALES

Las materias primas para la realización de este proyecto son polvos de acero rápido M2 como matriz, y polvos de TiCN como refuerzo. El material compuesto objeto de estudio está formado por 50% en volumen de (M2 + 0.5% wt C) y 50% en volumen de TiCN.

La adición del grafito de densidad $2,24\text{g/cm}^3$ al 0.5% en peso respecto del M2, evita pérdidas de carbono en la composición, mejora la etapa de compactación porque actúa como lubricante y aporta resistencia a la matriz. ^[38]

La composición química de dichos materiales se recoge en las siguientes tablas:

Tabla 3.1: Composición del polvo de partida de M2

AISI N°	%C	%Cr	%W	%Mo	%V	%Co
M2	0,85	4	6	5	2	-

Tabla 3.2: Composición del polvo de partida de TiCN

ELEMENTO	%C _{total}	%C _{libre}	%N	%O
TiCN	9,5-10,5	Máx. 0,005	10,5-11,5	Máx. 0,005

Las características de los polvos comerciales facilitadas por el fabricante se muestran en la tabla *Tabla 3.3*:

Tabla 3.3: Características de los polvos de partida.

Material	Tamaño de partícula (μm)	Densidad (g/cm^3)	proveedor
TiCN	D50=3,71	5,03	H.C.Starck
M2	D80<16	8,58	Osprey

3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este estudio se llevan a cabo, una primera parte de procesamiento del material y una segunda en la que se realiza la caracterización del material.

3.2.1. Procesado

Los pasos esquematizados que se llevarán a cabo en el procesado son los siguientes:

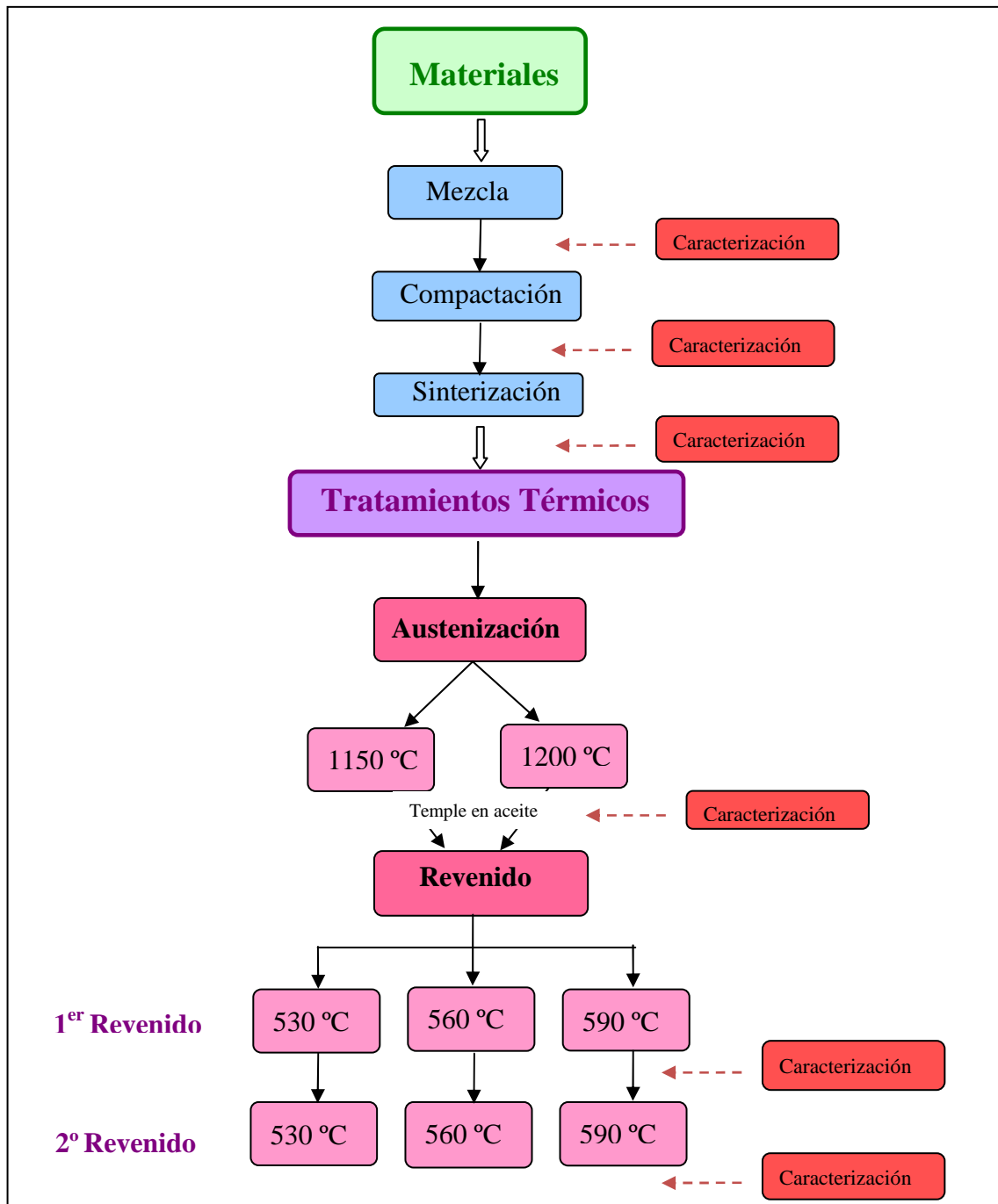


Figura 3.1: Proceso experimental



a) Mezcla

Se realiza una mezcla convencional de los polvos en una mezcladora Túrbula® que permite giros en las tres direcciones, durante un periodo de 4 horas. El objetivo de esta etapa es la homogeneización de la mezcla de polvos con la mínima oxidación posible, por ello se emplea un contenedor pequeño y cerrado durante el proceso.

Uno de los problemas que presenta la fabricación de los cermets es la dificultad de introducir las partículas duras en la matriz metálica. Estudios previos indican una mejora en la morfología y las propiedades en materiales cuyos polvos han sido mezclados en la mezcladora que permite la rotación y que se encuentren en una atmósfera protectora que evite la absorción de oxígeno para evitar la oxidación.^[47]

Para evitar el rozamiento de la mezcla con los útiles de la prensa, reducir la fricción entre partículas y reducir en la medida de lo posible la fuerza de extracción de la pieza en verde, se le añade a la mezcla **lubricante**. La cantidad de lubricante necesaria, depende de la dureza del polvo y lo abrasivo que éste sea para la matricería. En este trabajo se añade un 2% en peso de cera microwax, pues en estudios previos se determinó esta cantidad como idónea para obtener una densidad en verde del 70% de la densidad teórica.^[39]

b) Compactación

El objetivo de esta segunda etapa es dotar de forma y aportar resistencia a la mezcla de polvos para poder realizar la manipulación del material hasta la sinterización.

Una vez preparados los polvos se realiza la compactación de los mismos para obtener piezas de geometría cilíndrica de 5mm de espesor y 16mm de diámetro, con una prensa uniaxial provista de una matriz de doble efecto a una presión de 1000 MPa durante aproximadamente 10 segundos, lubricando también los punzones con estearato de zinc para reducir el rozamiento de éstos con el interior de la matriz. Cada pieza se fabrica a partir de 5 gramos de polvo. Tras la compactación se lleva a cabo la medida de las dimensiones y la masa para poder determinar la **densidad en verde** de cada pieza, para ello se emplea un calibre de medición y una balanza.

c) Sinterización

Durante la etapa de sinterización tienen lugar los procesos de difusión entre las partículas de polvo. Los parámetros de tiempo y temperatura óptimos determinados en estudios anteriores^[40] son 1400°C durante una hora con una atmósfera de vacío, esta atmósfera se ha elegido para evitar posibles incorporaciones de nitrógeno o carbono durante el proceso, pues a la hora de sinterizar compuestos donde están presentes fases cerámicas como el TiCN, se debe tener en cuenta la estequiometría de las fases para obtener buenas propiedades, ya que este ratio C/N tiene una gran influencia sobre las propiedades mecánicas del material final^[41].

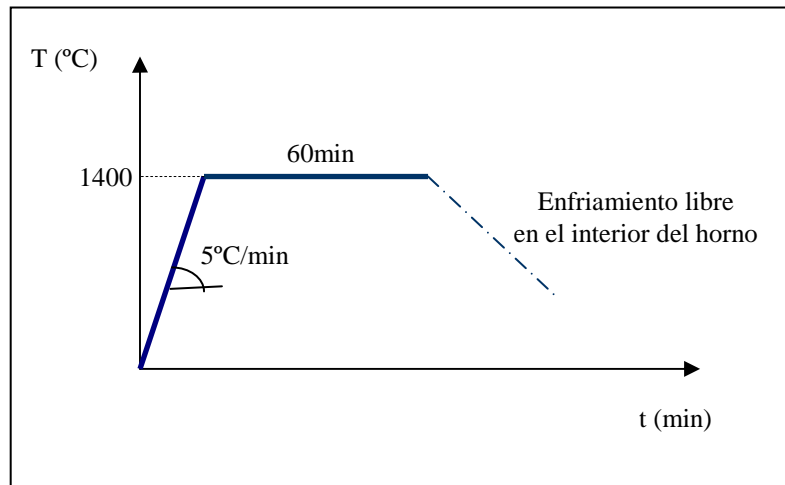


Figura 3.2: Ciclo de sinterización

d) Tratamientos térmicos

De los diferentes tratamientos térmicos que se le aplican a los materiales base acero se selecciona el proceso de austenización y temple seguido de dos revenidos por ser el habitual para endurecer en los aceros rápidos. Este tipo de tratamiento permite la disolución parcial de los carburos presentes tras la sinterización y la posterior reprecipitación durante el revenido. En el caso del material compuesto, la presencia del refuerzo puede modificar el proceso de disolución y reprecipitación de carburos.

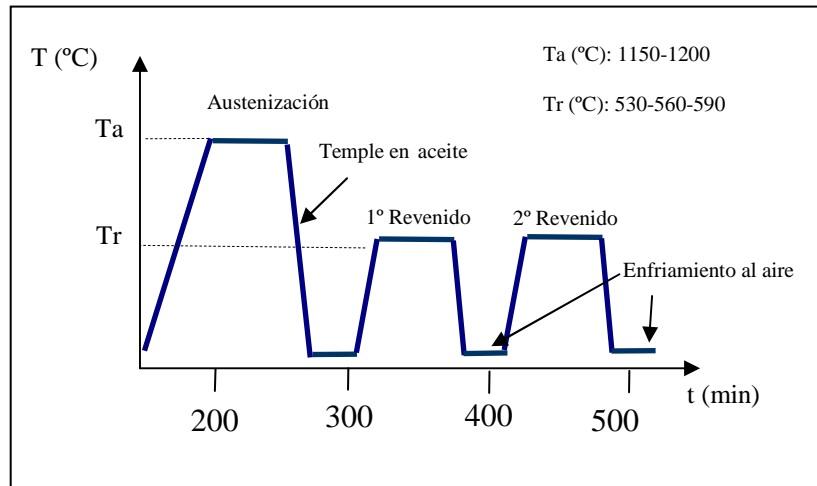


Figura 3.3: Ciclo de tratamientos térmicos realizado al material objeto de estudio.

d.1) Austenización y temple

Se han seleccionado dos temperaturas de austenización, 1150°C y 1200°C, basándose en el diagrama de fases del acero M2 y en los resultados óptimos de estudios anteriores recogidos en la bibliografía ^{[11][25]}. La austenización se ha llevado a cabo en un horno de atmósfera de la casa Carbolite durante una hora bajo un flujo de Argón. A continuación las probetas se han templado en un baño de aceite (coeficiente de severidad $H=0,3$). Debido a la buena templabilidad de los aceros rápidos, la velocidad de enfriamiento obtenida de esta forma es superior a la velocidad crítica de temple con el fin de obtener martensita.

d.2) Doble revenido

Una vez realizado el temple se realizan los revenidos en un horno tipo mufla. Se han elegido 530°C, 560°C y 590°C como temperaturas de revenido, y para cada una de ellas se han realizado dos revenidos de una hora de duración.

Para los revenidos no se ha precisado de atmósfera protectora, sino que se han realizado al aire, pues como se demostró en estudios previos ^[16], en el rango de temperaturas en los que se realizan los revenidos, alrededor de 500° C, el material es resistente a la oxidación. El comportamiento del M2-TiCN frente a la oxidación es excelente, debido a la formación de una capa protectora de óxidos de titanio que impide la formación de carburos volátiles tales como WO_3 .

3.2.2. Caracterización

La caracterización de los materiales es fundamentalmente para entender el efecto que produce el tratamiento térmico aplicado. Para realizar un adecuado seguimiento, es necesario conocer las características iniciales del polvo de partida, del material sinterizado y del material tratado térmicamente tal como se indica en el esquema de la figura 3.1. en la figura 3.4 muestra un resumen de todas las técnicas de caracterización empleadas.

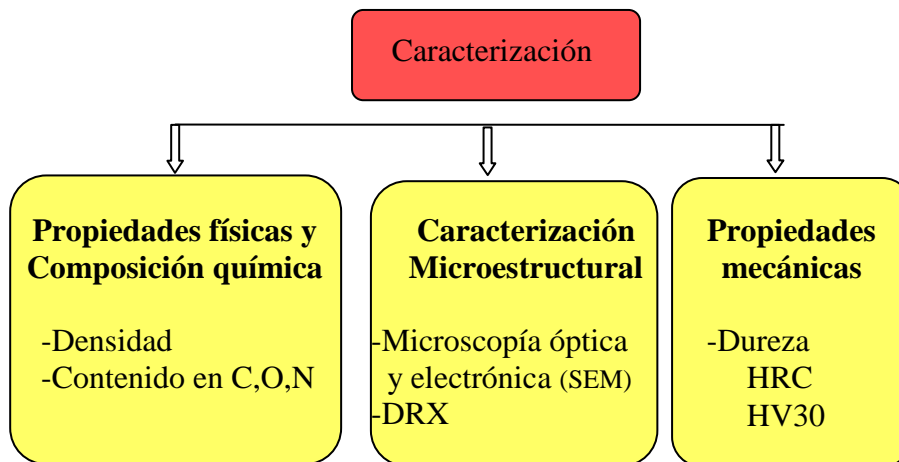


Figura 3.4: Esquema de la caracterización.

a) Caracterización de polvos.

Los polvos que componen la mezcla, M2 y TiCN han sido caracterizados en el laboratorio para determinar las siguientes características:

- **Distribución del tamaño** de la partícula mediante un analizador Mastersizer 2000
- **Morfología** de las partículas mediante un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30
- **Fases cristalinas** en cada uno de los materiales mediante difracción de rayos X, mediante un difractómetro X-Pert Philips
- **Densidad** mediante un picnómetro de Helio Accupyc 1330



b) Caracterización del material sinterizado y de los materiales sinterizados y tratados térmicamente.

Tras la etapa de compactación se determina la densidad de las piezas utilizando los valores de las medidas de las dimensiones y la masa de las piezas en verde. La caracterización de las diferentes muestras se ha realizado tras las etapas de sinterización, temple, primer revenido y segundo revenido. Las piezas se han caracterizado empleando diferentes técnicas que se describen a continuación.

b.1) Propiedades físicas. Densidad.

El proceso de sinterización tiene como finalidad aumentar la cohesión entre las partículas de una pieza para conseguir un material más resistente que el obtenido tras la compactación. Como consecuencia se obtiene una disminución de la porosidad y un aumento de la densidad.

La medida de la densidad se obtiene empleando dos métodos:

- A partir de las dimensiones y la masa de la probeta
- Empleando un Picnómetro de Helio Accupyc 1330. Para la determinación del volumen de la muestra, este dispositivo emplea el gas que penetra en la porosidad abierta del material. El valor obtenido con este método es superior al obtenido a partir de las dimensiones y la masa, pues con el picnómetro no se tiene en cuenta la porosidad abierta.



b.2) Composición química

De cada una de las muestras sinterizadas, templadas y revenidas una vez y dos veces, se realiza un análisis químico con el objetivo de determinar el contenido en Carbono, Oxígeno y Nitrógeno. Para ello se utiliza un analizador de la casa LECO, modelo CS-200 para el Carbono. Mediante este estudio se puede controlar las variaciones del contenido de Carbono y Nitrógeno de las muestras, y así poder controlar el ratio C/N.

El analizador CS-200 detecta el Carbono por gasometría, la muestra se pesa, se funde en un horno de inducción y se analizan los gases producidos en la combustión que son arrastrados por oxígeno purificado.

El funcionamiento del analizador TC-500 se basa en la fusión y arrastre mediante gas inerte. La muestra tras ser pesada se introduce en un crisol de grafito donde es fundida, bajo una atmósfera de Helio, mediante el empleo de un horno de electrodos controlado a impulsos. El oxígeno se combina en forma de CO y tras ser oxidado llega a un detector de infrarrojos. El nitrógeno en estado molecular se detecta mediante una célula termo-conductora.

b.3) Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de las piezas se lleva a cabo mediante tres técnicas, Microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía óptica y Difracción de rayos X (DRX).

❖ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para realizar este análisis se emplea un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30, con filamento de Wolframio, provisto de un analizador EDAX DX-4 de espectroscopia de energía de rayos X dispersados (EDS). El potencial acelerador de electrones que se utiliza es de 20 kV.



Este equipo permite observar las muestras mediante la utilización de electrones secundarios (SE), para evaluar la micromorfología de la muestra, o empleando electrones retrodispersados para apreciar la microestructura, basándose en el contraste que presentan diferentes zonas en función del número atómico promedio de las fases.

Antes de llevar las muestras al microscopio, se deben de realizar una serie de pasos para preparar las muestras, y poder analizarlas de forma óptima. La preparación de dichas muestras se ha llevado a cabo siguiendo una ruta metalográfica convencional.

- Corte de las piezas, para disponer de una sección transversal representativa, mediante una cortadora PRESI Mecatone T 201 A, empleando un disco de diamante debido a la elevada dureza que presentan las muestras
- Embutición de las piezas en resina para facilitar su manejo, empleando una embutidora STRUERS Labopress-3.
- Desbaste de las probetas con una lijadora GRINDER-POLISHER (500rpm) utilizando lijas de carburo de silicio de tamaño de grano sucesivamente menor (120, 180, 320, 400, 600, 1000). La probeta debe girarse 90° cada vez que se varíe su posición para que la probeta no presente mayor desgaste en zonas orientadas en una dirección y conseguir un desgaste más homogéneo. El lubricante empleado en la desbastadora es agua para evitar el calentamiento de la muestra y la posible fusión de la resina.
- Pulido de las muestras con una pulidora STRUERS Dap (250rpm) empleando una suspensión de alúmina de 0,3 μm .
- Ataque químico con una disolución de Nital 3% durante unos segundos cortando la reacción con agua y limpiando la muestra finalmente con etanol para secarla con aire caliente
- Recubrimiento de la pieza con carbono para mejorar su análisis en el microscopio
- Utilización de grafito en la probeta para mejorar su conductividad.

❖ Difracción de rayos X (DRX)

Una forma de estudiar las estructuras de los sólidos cristalinos es a partir de las técnicas de difracción de rayos-X. Esto es posible dado que la longitud de onda de la radiación-X es del orden de las distancias interplanares en los sólidos cristalinos.

Los rayos con una longitud de onda determinada, $\lambda=1,5405\text{\AA}$ (la correspondiente a la radiación empleada K_{α} de Cu) , inciden formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d_{hkl} . El haz de rayos-X se difracta a un ángulo idéntico al del rayo incidente siguiendo la ley de bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{donde } n=1,2,3\dots \quad (\text{Ec. 3.1})$$

A partir de las medidas de la intensidad de las reflexiones, es posible identificar los distintos átomos del cristal.

Con los valores de espaciado de las reflexiones más intensas y los valores de (hkl) , y teniendo en cuenta que, en el caso del TiCN, posee una estructura FCC, es posible obtener el parámetro de red medio a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Se ha realizado empleando un difractómetro modelo Philips PW 825, provisto de un software APD1700 para la adquisición y tratamiento de datos. La radiación empleada ha sido la correspondiente a la línea K_{α} del Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), para lo cual se utiliza un tubo generador de rayos X con anticátodo de Cu y filamento de W excitado con una corriente de 40 mA. El potencial acelerador de los electrones ha sido de 40 kV. Los barridos se han realizado para ángulos 2θ entre 20° y 120° , con un paso de $0,04^\circ$. Para la identificación de los picos de difracción los difractogramas obtenidos se comparan con patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.



Como se explicó en apartados anteriores el TiCN es un compuesto formado por TiN y TiC, y que éstos tienen una estructura cristalina centrada en las caras. El carbono y el nitrógeno ocupan los huecos octaédricos de la estructura cristalina.

El valor del parámetro de red varía con el contenido de C y N por la diferencia existente en el valor del radio atómico; el átomo de nitrógeno posee un radio atómico de 0.74 Å, menor que el de carbono que tiene un valor de 0.78 Å, por lo que se deduce que si el parámetro de red del carbonitruro de titanio aumenta respecto al parámetro de red obtenido en procesos anteriores con los que se quiere comparar, significa que aumenta el porcentaje de TiC tras ese proceso y si disminuye implicaría que el TiN es más abundante, con la consiguiente variación en sus propiedades.

Para obtener los parámetros de red del TiCN para los diferentes estados de tratamientos térmicos en los que se estudian las piezas, se analizan los valores del ángulo de difracción 2θ en cada etapa del pico más intenso del TiCN correspondientes al plano (2 0 0).

Para llegar al análisis final del parámetro de red del TiCN en cada etapa, se han de realizar una serie de pasos que se detallan a continuación.

- Conociendo los datos teóricos del carbono que presentan los siguientes compuestos y los valores 2θ , se puede obtener una ecuación que permite obtener el valor del 2θ en función del contenido de carbono, a través de la recta de regresión, obteniéndose que los valores 2θ son inversamente proporcionales al contenido de carbono.

Tabla 3.4: Datos teóricos 2θ y carbono

	carbono (cantidad estequiométrica)	2θ (2 0 0)
TiN	0	42,597
TiC_{0.3}N_{0.7}	0,3	42,352
TiC_{0.7}N_{0.3}	0,7	42,024
TiC	1	41,711

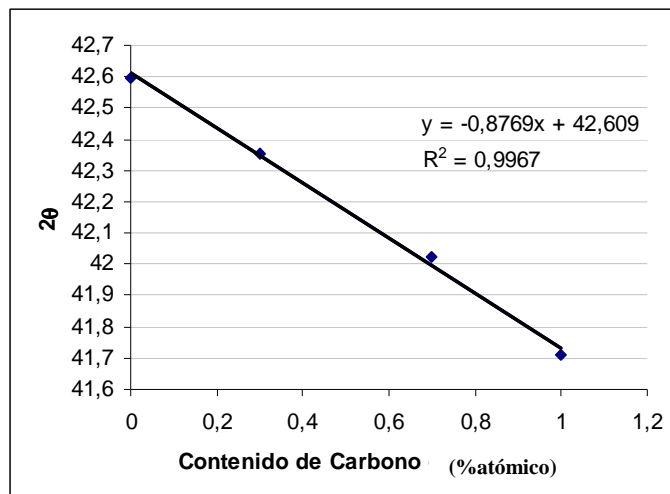


Figura 3.5: Gráfica de los valores 2θ en función del contenido de carbono

- A partir de la recta de regresión obtenida con los valores teóricos, se puede obtener una idea cualitativa del contenido de carbono de las probetas sometidas a estudio, ya que se conocen los valores del ángulo 2θ experimentalmente. Así se puede analizar si el ratio C/N es mayor o menor que la unidad. Y mediante la ley de Bragg, se obtiene la distancia interplanar que junto con la ecuación 3.2 es posible obtener el parámetro de red real de cada pieza.

❖ Microscopía óptica

El procedimiento para preparar las muestras sometidas a estudio para este microscopio es idéntico al seguido para la preparación de las muestras para el microscopio electrónico de barrido, salvo con la diferencia de que el ataque se ha realizado con un compuesto de picral y no ha sido necesario realizar ningún tipo de recubrimiento.

c) Propiedades mecánicas. Dureza

c.1) Rockwell (HRC)

El ensayo de dureza determina la resistencia del material a ser penetrado. En el ensayo Rockwell de la dureza se determina en función de la profundidad de penetración. En dicho ensayo se aplica primero una pre-carga de 10 Kg aproximadamente y luego se aplica una carga de 150Kg, para la escala C mediante un penetrador de cono de diamante tallado con un ángulo de 120° con punta ligeramente esférica. Este ensayo se ha llevado a cabo en la superficie del material sometido a estudio.



c.2) Vickers (HV)

El valor de la dureza se calcula mediante un durómetro de la marca Wilson Wolpert modelo 930. El indentador es un diamante de forma piramidal de ángulo entre caras opuestas de 136° de acuerdo con el estándar ISO 146.

El ensayo consiste en medir la resistencia que ejerce el material cuando es penetrado por el indentador con una fuerza de 30N. El cálculo de la dureza se realiza midiendo las dos diagonales de la huella que provoca el indentador en la probeta y empleando la siguiente ecuación:

$$HV30 = 1854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

- F: carga aplicada (kgf).
- d: diagonal media (mm)

El tiempo de aplicación de la carga es de 10 segundos efectuando 5 medidas por cada probeta en la sección transversal, siguiendo los pasos descritos en la norma UNE-EN 23878.

Las medidas de dureza han sido realizadas en la superficie interna de la pieza creada al cortarla, se han tomado cinco medidas distribuidas linealmente para tomar muestras más características de toda la pieza.



CAPÍTULO 4.

RESULTADOS



4.RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

- 4.1.1. Distribución del tamaño de partícula
- 4.1.2. Morfología
- 4.1.3. Fases cristalinas
- 4.1.4. Densidad

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTERIZADO

- 4.2.1. Densidad
- 4.2.2. DRX
- 4.2.3. Dureza
- 4.2.4. Composición química
- 4.2.5. Imágenes de la microestructura

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TERMICAMENTE.

4.3.1. Influencia de la temperatura de austenización.

- a) Dureza
- b) Densidad
- c) DRX, Parámetro de red y % de Carbono

4.3.2. Influencia de la temperatura de revenido.

- a) **Austenización a 1150°C**
 - a.1) Dureza
 - a.2) Densidad
 - a.3) DRX, Parámetro de red y % de Carbono
- b) **Austenización a 1200°C.**
 - b.1) Dureza
 - b.2) Densidad
 - b.3) DRX, Parámetro de red y % de Carbono
- c) Comparativa de dureza de todas las muestras.



4.4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL SISTEMA M2-TICN CON LOS DEL M2 OBTENIDOS DE LA BIBLIOGRAFÍA.

4.5. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL SISTEMA M2-TICN DE ESTUDIOS ANTERIORES CON LOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO.

4.6. MICROESTRUCTURAS

4.6.1. Material templado

4.6.2. Material tratado térmicamente.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

La caracterización de los polvos de partida se ha realizado a través del estudio de la distribución del tamaño de partícula, la morfología de las partículas, las fases cristalinas presentes en cada uno de ellos y su densidad mediante diferentes técnicas como se ha explicado en apartados anteriores.

4.1.1. Distribución del tamaño de partícula

En la *Figura 4.1* se muestra una distribución normal del tamaño de partícula del polvo de acero rápido M2, y ésta confirma que al menos el 90% de las partículas no supera el tamaño de 16 μm , confirmando lo que asegura el fabricante.

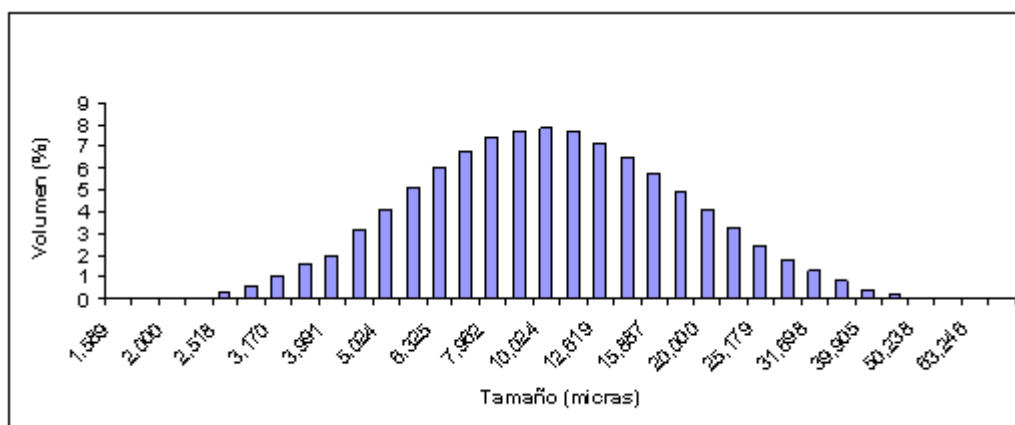


Figura 4.1: Distribución del tamaño de partícula del polvo de acero rápido M2-16

En la *Figura 4.2* se puede ver la distribución del tamaño de partícula del refuerzo cerámico.

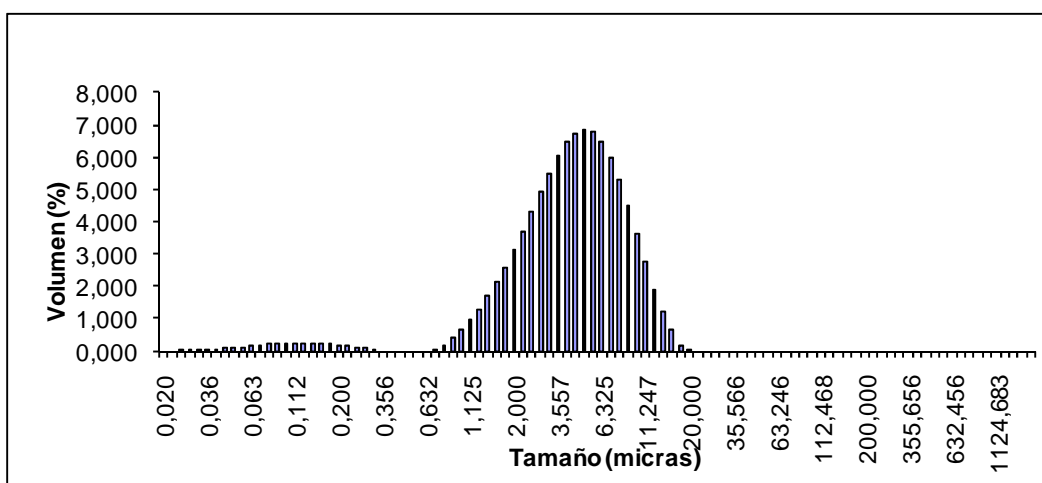
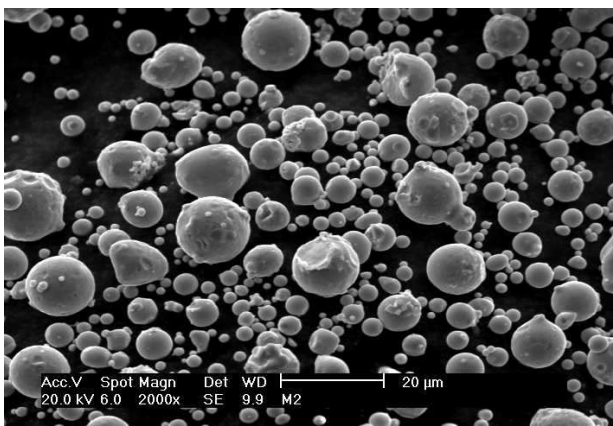


Figura 4.2: Distribución del tamaño de partícula del polvo de TiCN

4.1.2. Morfología

En la *Figura 4.3 a)* se puede apreciar la morfología esférica de las partículas del polvo de acero rápido (M2) empleado como matriz como consecuencia de su fabricación mediante atomización en gas. En la siguiente imagen 4.3 *b)* se muestra la morfología de las partículas de polvo del refuerzo cerámico (TiCN) totalmente diferente al anterior, con partículas irregulares donde se puede apreciar planos de fractura debido al método de fabricación empleado.

a)



b)

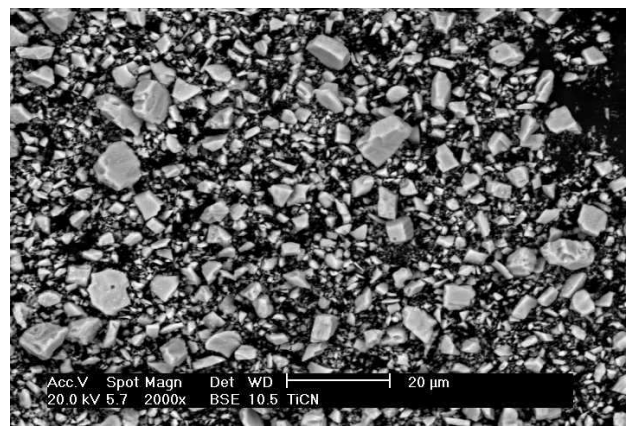


Figura 4.3: a) Morfología de las partículas del acero rápido. b) Morfología de las partículas de TiCN

4.1.3. Fases cristalinas

En la *Figura 4.4* están reflejadas las fases presentes en el acero rápido, carburo de vanadio y una solución sólida formada por Fe y Cr.

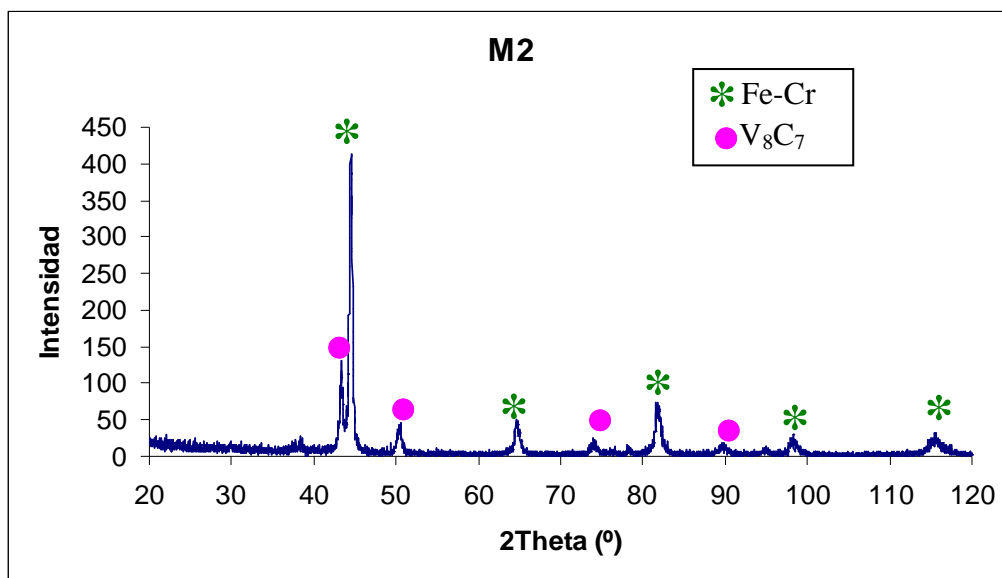


Figura 4.4: Difractograma del polvo de M2 de partida.

En la *Figura 4.5* se puede ver que la única fase presente en el polvo de refuerzo cerámico es $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, este dato se debe tener en cuenta, ya que como se verá más adelante, en materiales sinterizados la fase cristalina del refuerzo se asemeja más al difractograma que corresponde al $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$. Este dato indica una pérdida de nitrógeno o ganancia de carbono que más tarde se detallará.

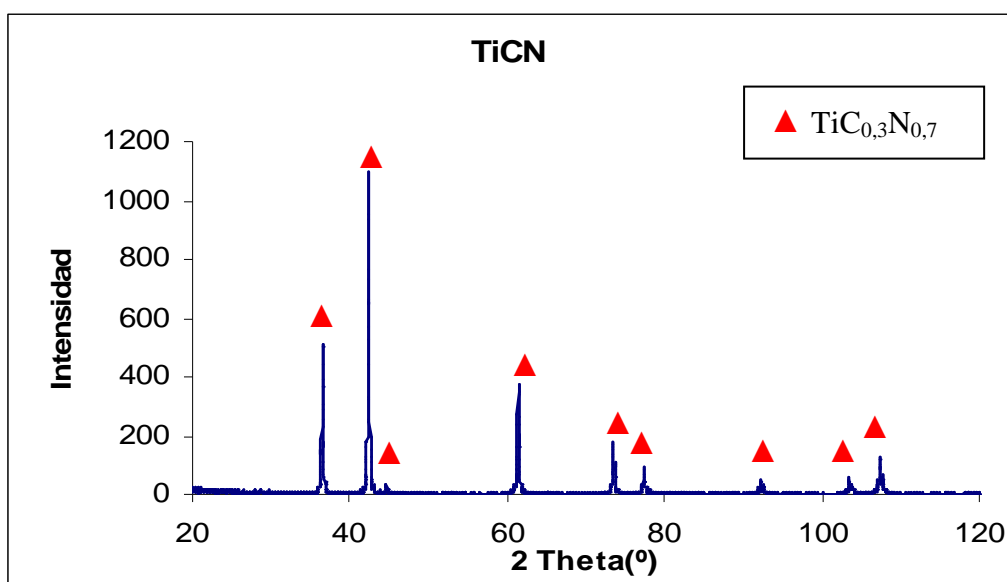


Figura 4.5: Difractograma del polvo de refuerzo TiCN

4.1.4. Densidad

Los valores de densidad de cada uno de los polvos utilizados obtenidos mediante el picnómetro de Helio se encuentran reflejados en la *Tabla 4.1*:

Tabla 4.1. Densidad de los polvos medida con e picnómetro de Helio.

Polvo	Densidad (g/cm^3)
Acero rápido, M2	8,0940
TiCN	5,1246

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SINTERIZADO

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de los materiales sinterizados sobre los que se realizan los tratamientos térmicos.

4.2.1. Densidad

Las medidas de densidad para el material sinterizado se encuentran representadas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Medidas de densidad del material sinterizado.

	Densidad (g/cm ³)
Dimensiones	6.512±0.097
Picnómetro de He	6.5865

El valor de densidad obtenido con el picnómetro de Helio es ligeramente superior al obtenido a través de las dimensiones, pues no tiene en cuenta la porosidad abierta, pero la diferencia es solo del 1,1% que correspondería a la porosidad abierta, por lo que se puede decir que se obtiene una muestra de material sinterizado con baja porosidad.

4.2.2. DRX

El difractograma correspondiente a la muestra de material sinterizado se muestra en la figura 4.6. En él aparecen las fases cristalinas presentes en el material, representadas con diferentes símbolos.

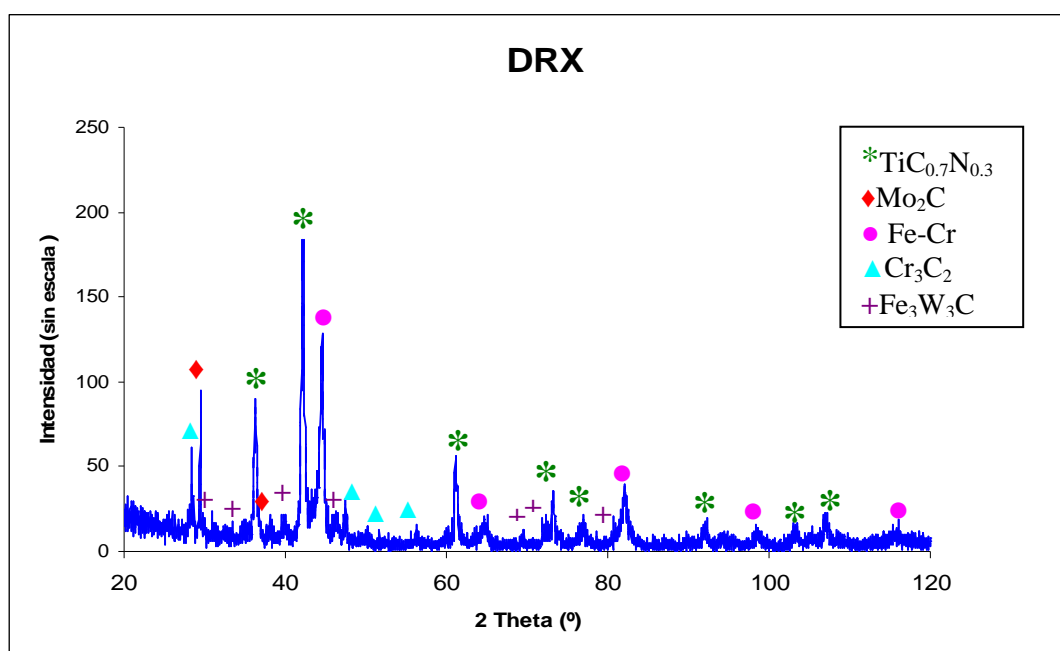


Figura 4.6: Difractograma de rayos X del material compuesto M2+50%vol TiCN sinterizado



Como se puede observar el carbonitruro de titanio cambia de estequiometría tras la sinterización, pues los polvos de partida presentan un $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ y el material sinterizado $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$.

4.2.3. Dureza

En la tabla 4.3 se encuentran representados los valores de dureza obtenidos tras la sinterización del sistema M2+50%volTiCN. La dureza tipo Rockwell se analizó en la superficie exterior de la probeta, mientras que las medidas de la dureza con tipo Vickers han sido tomadas en la sección interior de la probeta originada tras un corte longitudinal.

Tabla 4.3: Valores de dureza del sistema sinterizado.

Tipo	Escala	Sección	Valor	Desviación estándar
Rockwell	C	Exterior	64	± 1
Vickers	30	Interior	1021	± 10

4.2.4. Composición química

Se ha realizado la medida del contenido de carbono en la muestra sinterizada mediante análisis químico, en la siguiente tabla se puede ver el valor obtenido experimentalmente así como el valor teórico calculado.

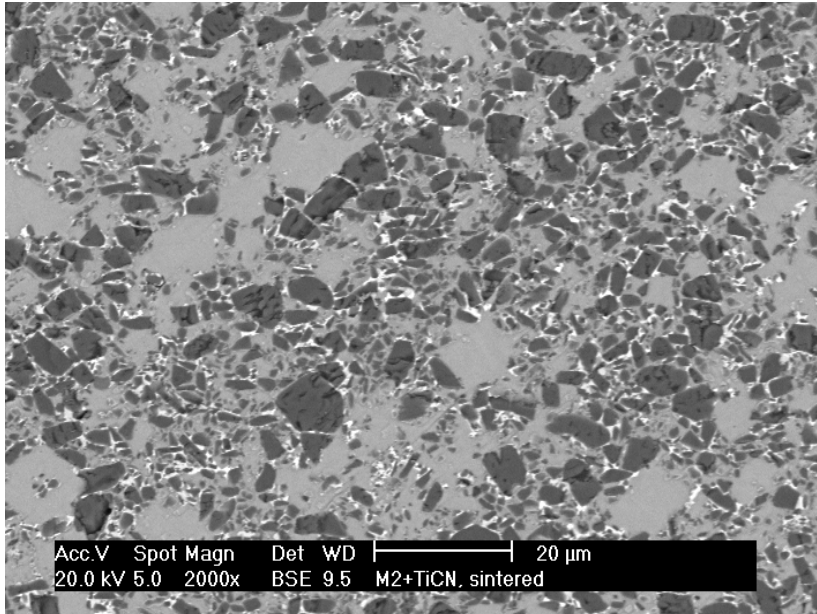
Tabla 4.4: Valor de %Carbono experimental y teórico en la pieza sinterizada.

	Contenido de Carbono (wt. %)
Teórico	4.52
Experimental	4.26

4.2.5. Imágenes de la microestructura.

En la figura 4.7 se encuentran las microestructuras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos. Se aprecian tres fases principales: una fase más brillante que se corresponde con los carburos, otra de un tono gris claro que es la matriz de acero y por último con un tono más oscuro aparece la fase correspondiente al refuerzo de TiCN y repartidos en la matriz homogéneamente.

a)



b)

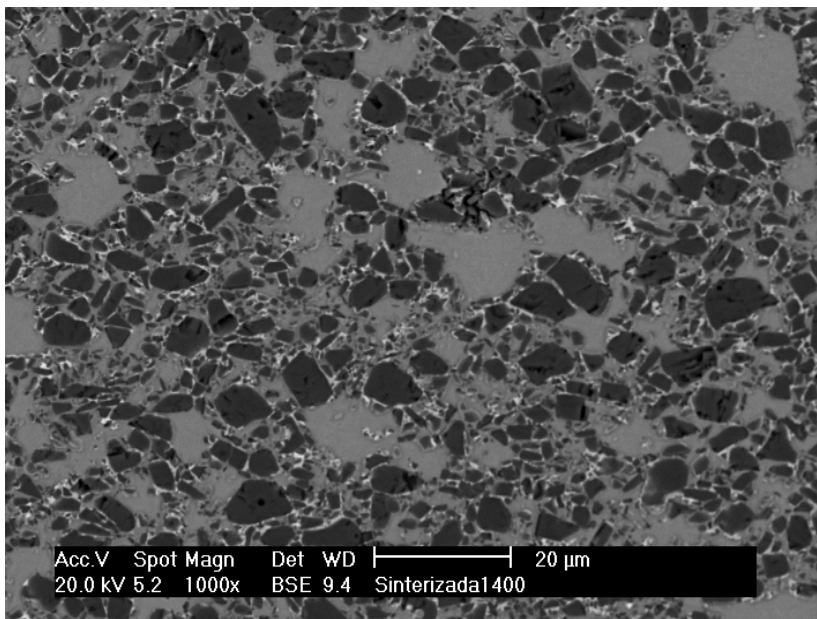


Figura 4.7: Microestructura del material compuesto M2+50%volTiCN en estado sinterizado.



4.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE.

Sometiendo a los aceros a diferentes tratamientos térmicos se puede obtener una gran variedad de microestructuras y por tanto diferentes propiedades mecánicas. En el caso de los aceros rápidos, los tratamientos más habituales son el recocido y la austenización seguida de un temple y múltiples revenidos.

En este estudio se lleva a cabo el estudio del comportamiento del material M2-TiCN sometido a tratamientos térmicos comunes de los aceros rápidos (M2) en diferentes condiciones de temperatura y la posible influencia del refuerzo cerámico presente en 50% en volumen. El material ha sido obtenido por técnicas pulvimetalúrgicas y sinterizado en vacío a 1400°C, durante 60 minutos.

Se realiza el temple a partir de dos temperaturas diferentes de austenización (1150°C y 1200°C) y dos revenidos para tres temperaturas distintas (530°C, 560°C y 590°C). Dichos valores de temperatura se han elegido basándose en el diagrama TTT correspondiente al acero rápido M2, que forma la matriz del material de ensayo. Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas tras realizar tratamientos térmicos en los aceros convencionales están muy bien documentados, pero no se puede afirmar que los aceros sinterizados se comporten de igual forma, especialmente si al acero se le ha añadido un elevado porcentaje de refuerzo de otro material como en este material de estudio, pero los valores de las diferentes temperaturas pueden servir de valores de referencia.

4.3.1. Material templado. Influencia de la temperatura de austenización.

El material M2-TiCN ha sido austenizado para dos temperaturas diferentes, 1150°C y 1200°C y se han obtenido los siguientes resultados en las probetas templadas.

a) Dureza

Los valores obtenidos experimentalmente de dureza Vickers (HV30) para las diferentes probetas templadas empleadas en este estudio y el valor obtenido tras la sinterización se encuentran recogidos en la figura 4.8.

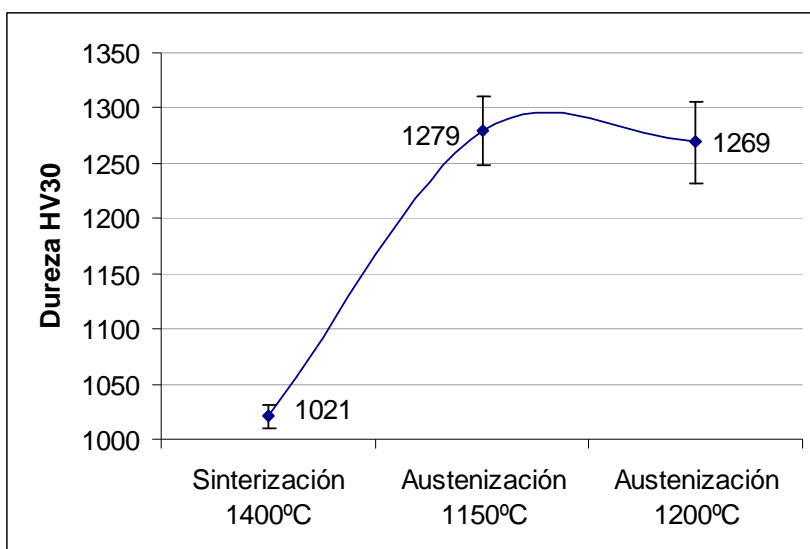


Figura 4.8: Valores de dureza tras la sinterización y tras la austenización a 1150°C y 1200°C y posterior temple en aceite.

Como se aprecia en la figura 4.8, el aumento de dureza tras el temple con respecto al valor que presenta el material sinterizado es del 24-25% alcanzándose un valor ligeramente superior en el material austenizado a 1150°C.

Como se indicó en el apartado 1.4.6 del Capítulo 1 de este proyecto, existe una gran influencia de la temperatura de austenización en el porcentaje de carburos primarios (principalmente del tipo M_6C y $M_{23}C_6$) disueltos en la matriz metálica. Si la temperatura de austenización aumenta, también lo hace el porcentaje de carburos disueltos en el M2. Al aumentar la concentración de carbono y de elementos formadores de carburos en la austenita, se producirá una disminución de la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) lo que da lugar a un aumento de austenita retenida. Este aumento de

austenita retenida es la causa de que la dureza del material tras el temple sea menor para valores de temperatura de austenización mayores. Por otro lado el mayor porcentaje de carbono que está presente en la austenita, provocará un aumento del valor de dureza de la martensita tras el temple, por lo que el valor de dureza se ve influenciado por estos dos efectos, aunque para determinados rangos de temperaturas prevalece el efecto endurecedor.

Para el material de estudio M2-TiCN, la dureza disminuye ligeramente cuando se aumenta la temperatura de austenización, mientras que en la figura 1.22 correspondiente al acero M2, el pico máximo de dureza se encuentra aproximadamente para una temperatura de 1200°C. Para poder explicar esta tendencia de la dureza en este trabajo, se muestran a continuación diferentes estudios realizados de densidad, análisis de DRX, obtención del parámetro de red y %C .

b) Densidad.

Normalmente en pulvimetalurgia se utiliza el concepto de densidad relativa que es el porcentaje de densidad real frente a la teórica. Para el cálculo de la densidad teórica se emplea la regla de las mezclas que tiene en cuenta en su cálculo los porcentajes en peso y la densidad de cada fase. Esta regla no conviene aplicarla en materiales en los que puede existir interacción entre fases como es el caso del M2-TiCN, pues al interaccionar los diferentes elementos entre ellos, tras la sinterización se desconocen los valores de densidad de cada fase. Sin embargo, y como dato de referencia, la densidad teórica del material compuesto calculado por la regla de las mezclas es de 6.56 g/cm³.

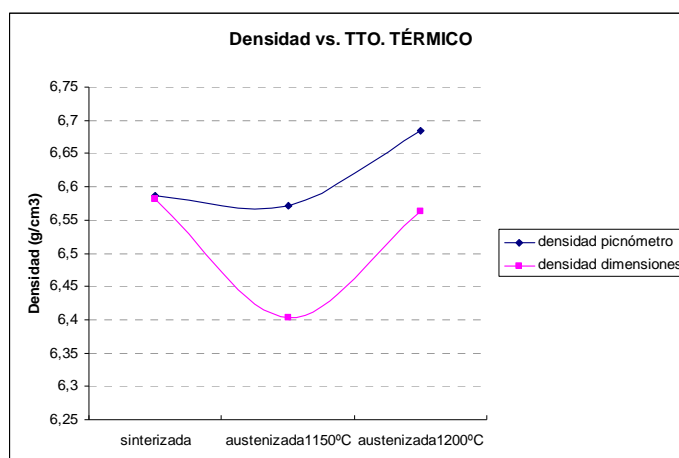


Figura 4.9: Valores de densidad de los materiales sinterizados y templados obtenidos mediante técnicas: de las dimensiones y picnómetro de He.



En la figura 4.9 se muestran los valores de densidad, la diferencia entre unos valores y otros es del orden de las décimas, por lo que no es excesiva, pero sí se obtienen valores de densidad mayores a través del picnómetro de Helio; esto es debido a que el picnómetro sólo tiene en cuenta la porosidad cerrada, pues el gas penetra en la porosidad abierta del material (superficie y grietas). Donde se encuentra mayor diferencia entre los valores de densidad de las dimensiones y del picnómetro es para la probeta templada a partir de 1150°C, lo que significa que esta probeta presenta una porosidad abierta alta.

Los valores de densidad no se pueden relacionar en este estudio con los de dureza obtenida, pues la densidad obtenida es prácticamente los de densificación total.

c) **Difracción de rayos X.**

La presencia de nitrógeno en solución en la matriz puede desplazar las curvas de dureza a temperaturas de austenización más bajas. Este nitrógeno únicamente puede venir de la disolución parcial de la fase cerámica. Para este rango de temperaturas, se ha demostrado en estudios anteriores a través del análisis del número y tamaño de partículas de TiCN^[39], que la fase cerámica puede disolverse durante el calentamiento, provocando una disminución de la temperatura óptima de austenización.

Como se explicó en el apartado de materiales y metodología es posible obtener una ecuación a partir de datos teóricos mediante la cual se puedan relacionar el contenido de carbono presente en el TiCN con el valor 2θ .

A través del análisis de rayos X se han obtenido los valores 2θ experimentalmente de todas las muestras del material obtenidas tras los tratamientos térmicos, por lo que empleando la ecuación teórica obtenida de la recta de regresión mencionada en el párrafo anterior, se pueden conocer los valores del contenido de carbono presente en el TiCN en cada etapa. Por otro lado a través de la ley de Bragg, conociendo los valores 2θ , se obtiene la distancia interplanar de cada pieza, y con este dato a través de la ecuación 3.9 correspondiente a las estructuras FCC, se obtiene el parámetro de red real que poseen las piezas sometidas a tratamientos térmicos.

En la figura 4.10 vienen representados los valores del parámetro de red y del contenido de carbono presente en el TiCN, para las probetas sinterizada, austenizada a 1150° C y a 1200° C respectivamente.

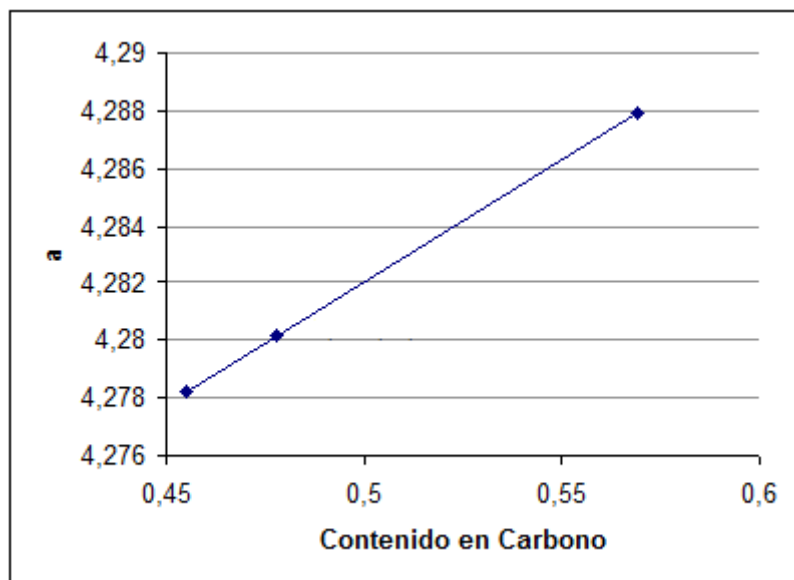


Figura 4.10: Gráfica del parámetro de red en función del contenido de carbono para las probetas sinterizada, austenizada a 1150° C y a 1200° C respectivamente.

Como se vió con anterioridad una **variación en el ángulo de difracción** del plano (2 0 0) del TiCN viene dada por una **variación en el parámetro de red** de esta solución sólida, esta variación del parámetro de red se consigue por un cambio en la composición del TiCN.

Se produce un aumento en el parámetro de red (a), con un mayor porcentaje de carbono, este aumento en el tanto por ciento de carbono puede ser debido a una pérdida de N dentro de la estructura ya que el TiN descompone a altas temperaturas, por eso a la 1200°C, valor de mayor temperatura, el contenido de carbono es mayor por esa pérdida de nitrógeno, y se obtiene un mayor valor del parámetro de red.

Recordando lo mencionado en apartados anteriores, se sabe que el TiCN es un compuesto formado por TiN y TiC, y que éstos tienen una estructura cristalina centrada en las caras. El carbono y el nitrógeno ocupan los huecos octaédricos de la estructura cristalina, y el átomo de nitrógeno posee un radio menor que el de carbono, por lo que se deduce que si el parámetro de red aumenta significa que el TiC es más abundante en el TiCN y si el parámetro de red disminuye el contenido de TiN será mayor en el TiCN.

Comparando los valores 2θ experimentales con los del polvo de TiCN, y sabiendo la relación que tienen con el parámetro de red, son inversamente proporcionales, es posible saber si durante el tratamiento térmico el TiCN ha perdido o ganado N ó C.

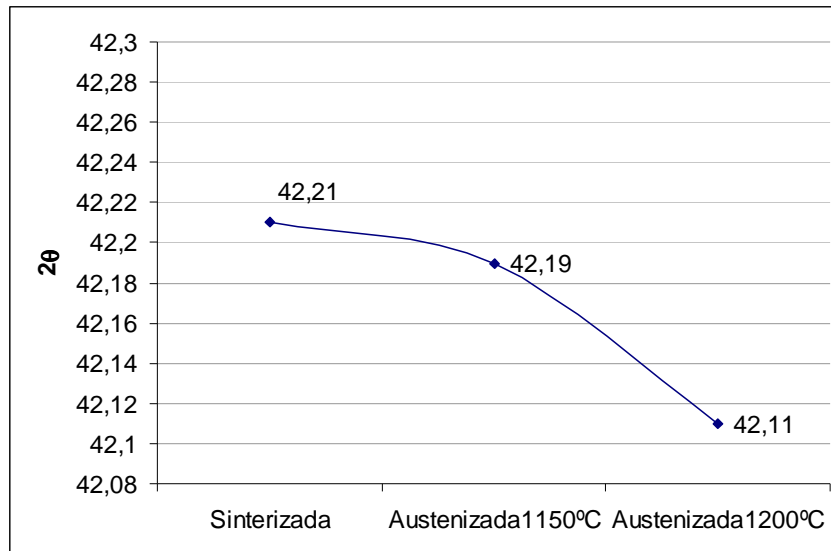


Figura 4.11: Valores del ángulo de difracción 2θ , para la pieza sinterizada y templada a 1150° C y 1200° C.

El ángulo de difracción del polvo de TiCN usado como materia prima es: $2\theta = 42.352^\circ$, este valor es mayor que el obtenido en las piezas tratadas, esto significa que el parámetro de red aumenta, lo que permite afirmar que el contenido de carbono es mayor en el TiCN y que la pérdida de nitrógeno supone un incremento del ratio C/N. por lo que se confirma la existencia de nitrógeno en disolución, elemento que influye en el desplazamiento de las curvas de austenización, consiguiendo disminuir la temperatura óptima de austenización como se comentó anteriormente.

Los difractogramas obtenidos para el material en estos tres tratamientos que se están comparando se muestran en la figura 4.12.

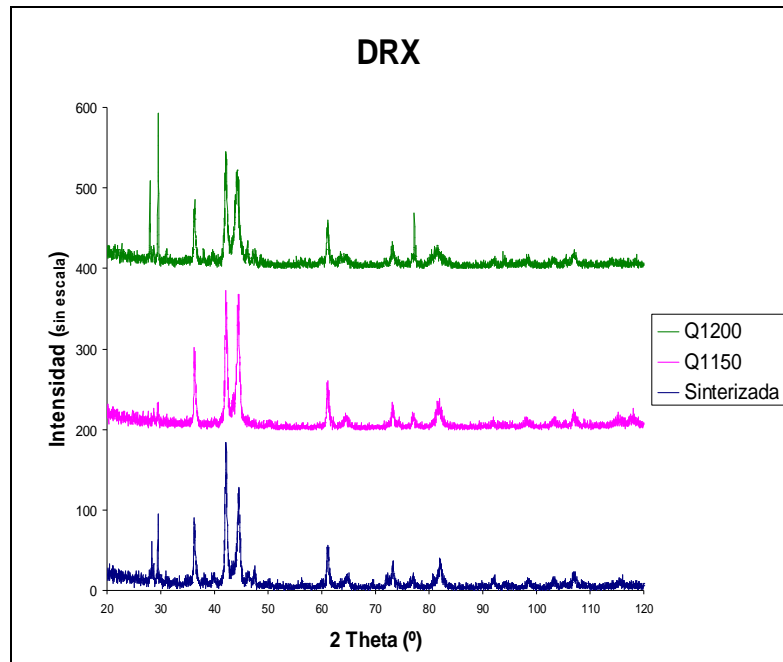


Figura 4.12: Difractogramas de las piezas sinterizada, austenizada a 1150°C y a 1200°C.

Las fases que se encuentran presentes se especifican en el siguiente difractograma, perteneciente al material sinterizado, puesto que es en éste en el que aparecen representadas todas las fases y así se evita complicar la figura en la que aparecen los difractogramas de las tres piezas.

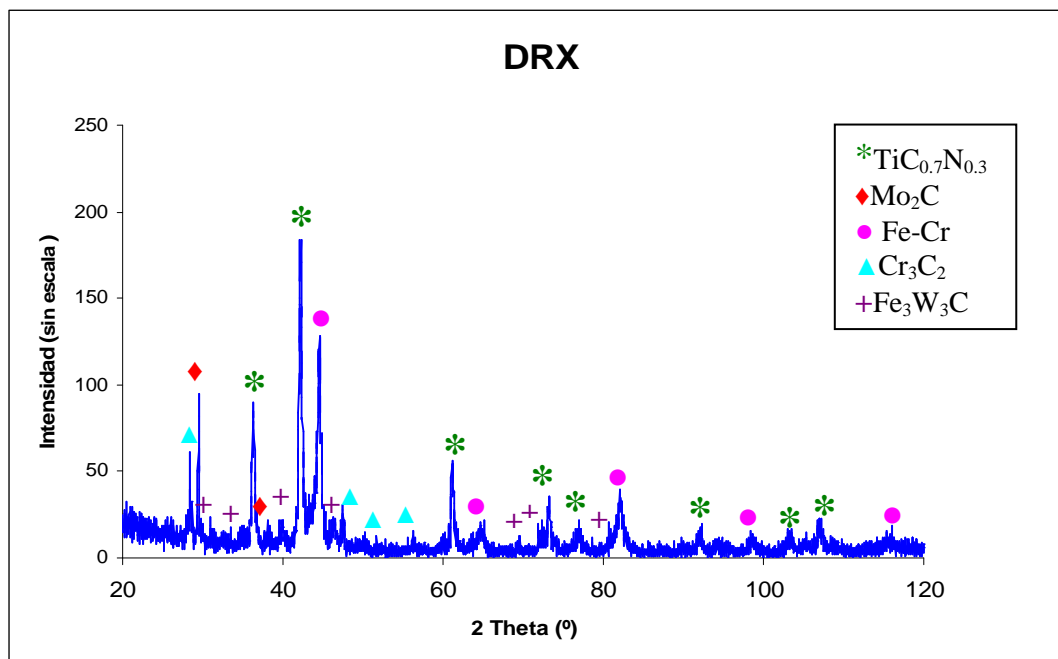


Figura 4.13: Fases presentes en el material sinterizado



Los picos correspondientes a los carburos de cromo y de molibdeno, no se encuentran presentes en el difractograma del material austenizado a 1150°C, esto puede deberse a que no precipitan tras el temple porque no se ha alcanzado la temperatura suficiente para la disolución y posterior precipitación de estos carburos, puesto que cuando se austeniza a 1200°C sí aparecen.

Como conclusión de este apartado, se extrae que la temperatura de austenización óptima es de 1150°C para la cual se obtiene un valor de dureza que ha aumentado aproximadamente un 25% más que el obtenido tras la sinterización, aunque teniendo en cuenta la desviación estándar se puede igualar el aumento de dureza conseguido tras el temple a partir de 1150°C al conseguido tras austenizar a 1200°C. Lo que si se observa claramente es el aumento de dureza tras el temple respecto de la sinterización.

4.3.2. Material templado y revenido. Influencia de la temperatura de revenido.

El estudio a cerca del tratamiento térmico de revenido se centra en tres temperaturas diferentes, 530 °C, 560 °C y 590 °C. Para el caso de los aceros rápidos, durante el revenido precipitan los carburos procedentes de los elementos de aleación disueltos en la austenita tras el temple incrementando la dureza del material. Por lo tanto la matriz de acero rápido del material compuesto debería presentar este comportamiento.

Para ver lo que sucede al variar las temperaturas de revenido, se realizan medidas de dureza, densidad, análisis de DRX y estudio de las microestructuras mediante microscopio óptico. Como se han llevado a cabo tratamientos térmicos para dos temperaturas de austenización diferentes, se analizarán los resultados de forma independiente.

a) Austenización a 1150°C

Como se ha visto en el apartado anterior, el material tras el temple que ha sido austenizado a 1150°C presenta un mayor valor de dureza. Para ver lo que sucede cuando se le realiza un doble revenido se han tomado medidas de dureza, densidad y se han obtenido los difractogramas y se han tomado imágenes de la microestructura.

a.1) Dureza.

En la siguiente figura se muestra la evolución de la dureza del material durante los tratamientos térmicos realizados. Como se puede observar, al realizar los revenidos no se consigue un aumento en la dureza, obteniendo el mayor valor tras el temple. Según se aumenta la temperatura de revenido la dureza va disminuyendo.

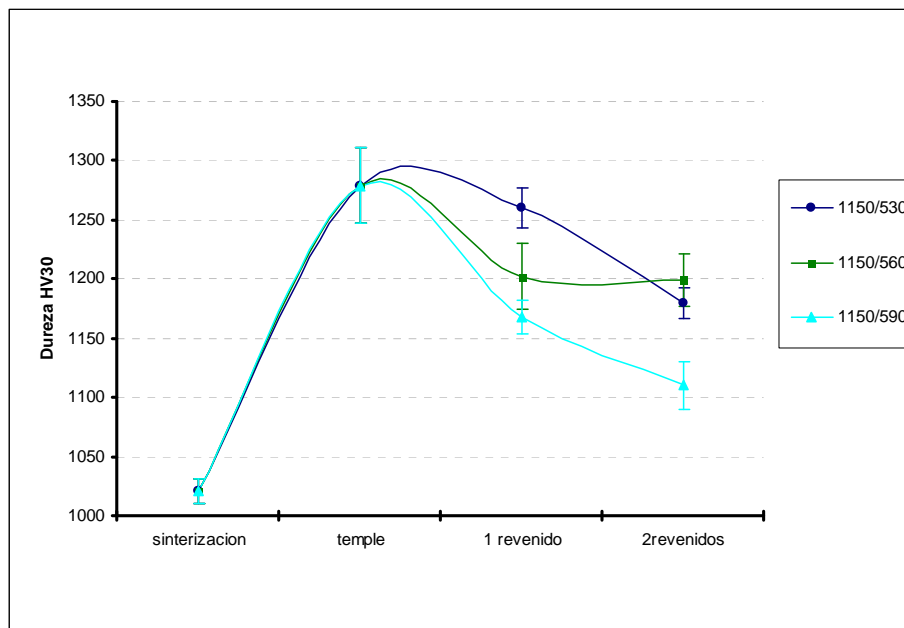


Figura 4.14: Valores de dureza tras la sinterización y en cada una de las etapas del tratamiento térmico.

Para seguir analizando los valores de dureza en este apartado, a continuación se presenta una gráfica en función de cada una de las temperaturas de revenido y en función del número de revenidos realizado.

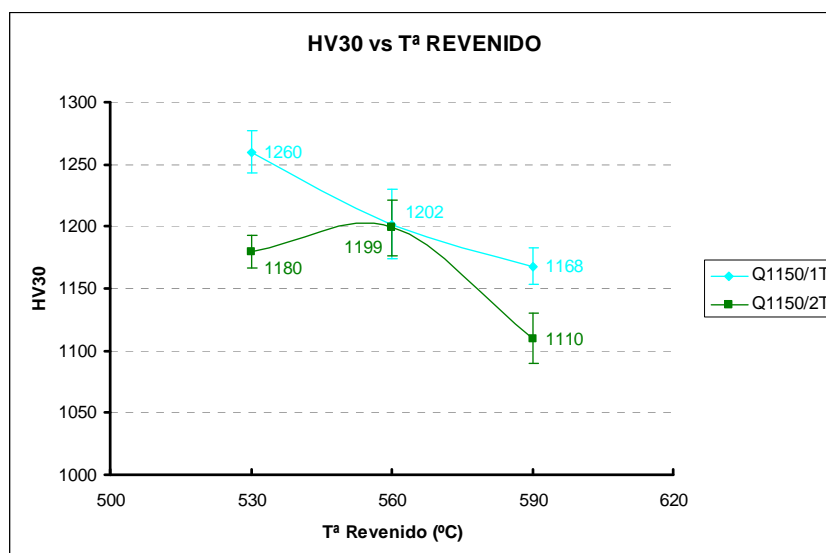


Figura 4.15: Valores de dureza en función de la temperatura de revenido y del número de revenidos.

A continuación, para una mayor claridad en el análisis de la dureza, se muestra una gráfica en la que se presenta la variación de dureza en tanto por ciento experimentada en los diferentes tratamientos respecto de la dureza obtenida tras la sinterización.

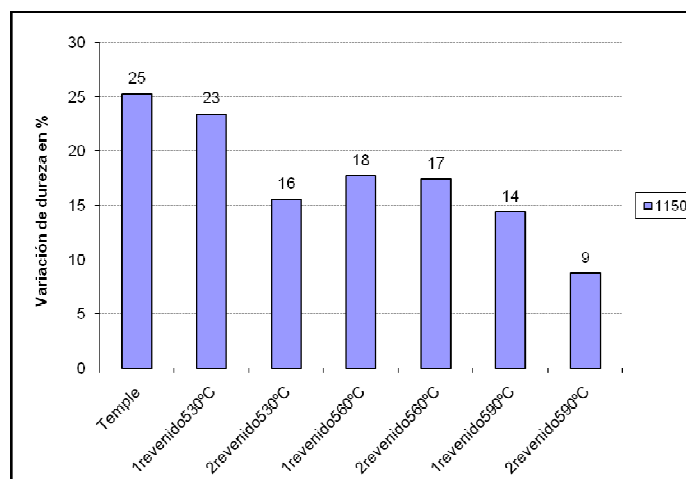


Figura 4.16: Variación de dureza en % respecto el valor tras la sinterización para cada etapa.

Como se puede ver en las tres gráficas anteriores la dureza tiende a disminuir según se aumenta la temperatura de revenido y al realizarse el segundo revenido. Al realizar el segundo revenido la dureza disminuye alrededor de un 15% respecto del primer revenido, excepto en el caso en el que la temperatura de revenido es 560°C. para poder dar una explicación a esta tendencia se han realizado análisis de densidad.

a.2) Densidad.

Como se explicó en el apartado anterior de densidad, no se utilizarán los valores de densidad relativa, pero si se compararán los resultados de densidad obtenidos en el picnómetro de Helio y los obtenidos a través de las dimensiones. Siendo los mayores valores los correspondientes al picnómetro, como se indicó anteriormente.

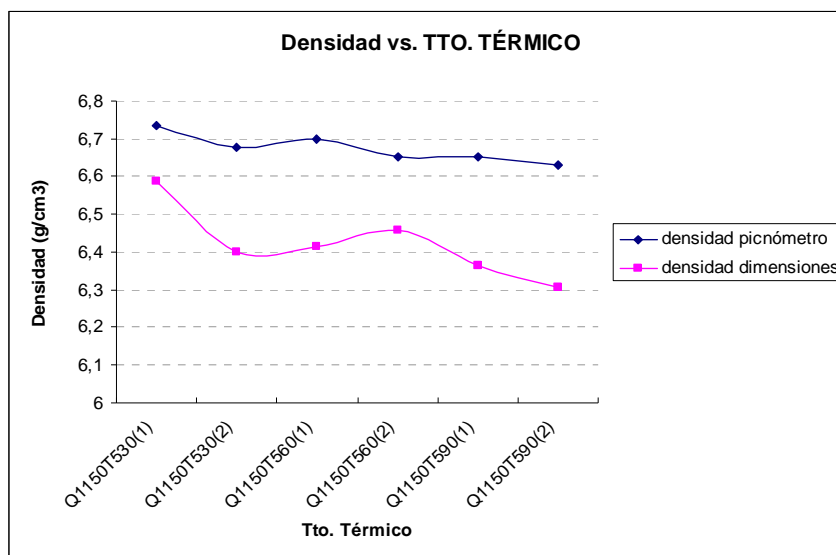


Figura 4.17: Valores de densidad calculados a partir de las dimensiones y obtenidos con el picnómetro de He, en función de la T° de revenido y el número de revenidos.

En general la densidad va disminuyendo a medida que se aumenta la temperatura de revenido, igual que lo hace la dureza, puesto que si se basa exclusivamente en la densidad, se tiene que una disminución de la densidad implica una disminución de la dureza. En este caso la tendencia de la dureza y la densidad es similar, disminuyen al aumentar la temperatura de revenido.

Se puede observar un ligero aumento de la densidad siempre que se realizan los primeros revenidos para luego disminuir en los segundos, excepto para el valor correspondiente al segundo revenido a 560°C que aumenta respecto al del primer revenido, pero no lo tenemos en cuenta pues la variación de la densidad es de media décima, por lo que esto puede deberse a errores presentes en las medidas de la masa y dimensiones. Analizando los valores de densidad obtenidos mediante el picnómetro, que son los que presentan menor error, se ve que la máxima variación en el valor de densidad es tan solo de 0.1 décima.

a.3) Difracción de rayos X (DRX)

En la figura inferior se representan los difractogramas del material austenizado a 1150°C, y para cada uno de los revenidos realizados. En primer lugar se muestra el difractograma del TiCN-M2 tras el temple en rojo y a medida que va aumentando la temperatura y el número de revenidos se indican consecutivamente, siendo del mismo color los correspondientes a una temperatura y más oscuro el que presenta dos revenidos.

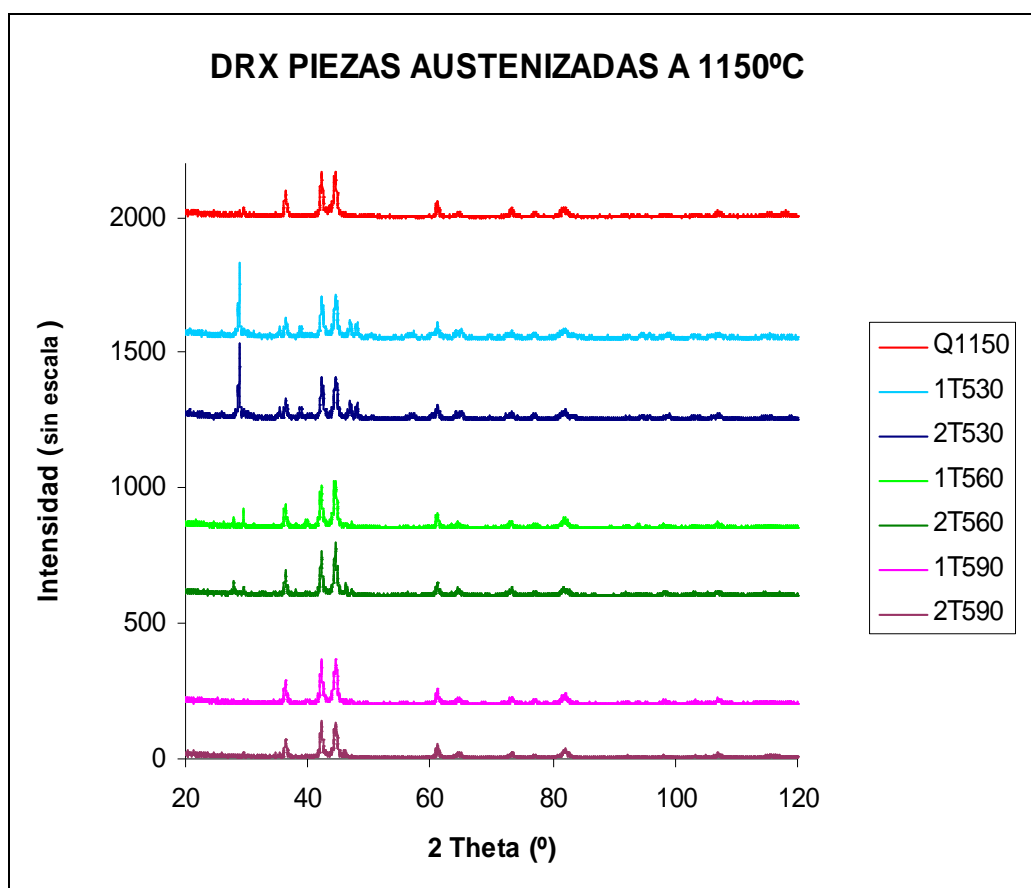


Figura 4.18: Difractogramas de las piezas de TiCN-M2 austenizado a 1150°C y para cada revenido.

Comúnmente en los aceros rápidos, tras el primer revenido se consigue disminuir el contenido de austenita retenida, lo que implica una mejora en la dureza, pero por otra parte la martensita obtenida tras el temple se transforma en martensita revenida que presenta una dureza menor que la martensita. El valor de dureza también se ve afectado por la precipitación de carburos, de tal forma que al aumentar el número de revenidos se consigue la eliminación de austenita retenida y el incremento de carburos precipitados. Realizando un balance de estos tres fenómenos se consigue obtener finalmente un endurecimiento secundario tras los revenidos.



En este caso para altas temperaturas el sistema M2-TiCN no se comporta de igual manera que el M2, pues tras el temple no se consigue un aumento de dureza, ni siquiera por precipitación secundaria., además puede deberse a un aumento del tamaño de los carburos precipitados.

Si se observa la evolución de los difractogramas al aumentar la temperatura y al realizar un segundo revenido, se observa la presencia de un pico de mayor intensidad en los revenidos correspondientes a 530°C, y ésta va disminuyendo según se va aumentando la temperatura, esto puede deberse a que al aumentar la temperatura este carburo se disuelva en lugar de precipitar como ocurre en el M2, de forma que no implique un endurecimiento secundario. Este pico corresponde al Mo_2C , este tipo de carburos son los responsables del endurecimiento, por eso el mayor valor de dureza corresponde al primer revenido a 530°C. A 560°C aparecen por primera vez los picos correspondientes al Cr_3C_2 , siendo un poco más intensos tras el segundo revenido, en el M2 al aumentar la temperatura se produce una mayor precipitación de carburos, para este carburo en concreto pasa esto, en el segundo revenido a 560°C tiene lugar la precipitación del carburo Cr_3C_2 , este fenómeno de endurecimiento secundario tras el segundo revenido a 560°C se ve reflejado en el valor de la dureza. Si se presta atención a la figura 4.15, la tendencia de la dureza en los segundos revenidos es ir disminuyendo, siendo la variación de la disminución de la dureza prácticamente del mismo valor para los segundos revenidos a 530°C y 590°C respecto de los primeros, y para 560°C no existe tanta diferencia entre la dureza del primer revenido y la del segundo, es más si se observan las barras de error representadas en las gráficas se puede considerar que la dureza no varía. Para entender con mayor claridad lo expuesto en este párrafo, se muestra a continuación los difractogramas señalando los picos de interés.

En investigaciones previas se ha estudiado la influencia de la adición de WC, Mo_2C y $\text{Ta}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{C}$ al material compuesto $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})-12\text{Co}$ en algunas propiedades mecánicas que se ven influenciadas por la presencia de carburos secundarios, aunque la matriz del cermet es diferente de la empleada en este estudio, se puede observar la influencia que presenta la adición de Mo_2C en ese material, puesto que este carburo aparece precipitado en el cermet de base M2. En ese estudio se observa que el cermet que contenía Mo_2C , presenta los mejores valores de dureza y de resistencia a la ruptura transversal. Estos resultados indican que el Mo_2C formado en el material que se está

estudiando es en gran medida responsable de la dureza obtenida, además este carburo se ha formado sin necesidad de ser añadido, pues la matriz M2 contiene un porcentaje de molibdeno. ^[42]

A demás, recientemente en enero de 2009, ha sido publicado un artículo en el que se han estudiado dos cermets TiCN-Fe, a uno de ellos se le añadió Mo_2C , mejorando las propiedades mecánicas incluida la dureza y la resistencia a la ruptura transversal. El material al que no se le añadió Mo_2C presentaba porosidad, pero los tamaños de grano eran similares, por lo que se concluyó que el Mo_2C mejora la mojabilidad entre el TiCN y la matriz hierro pero no influye significativamente en los tamaños de grano. ^[43]

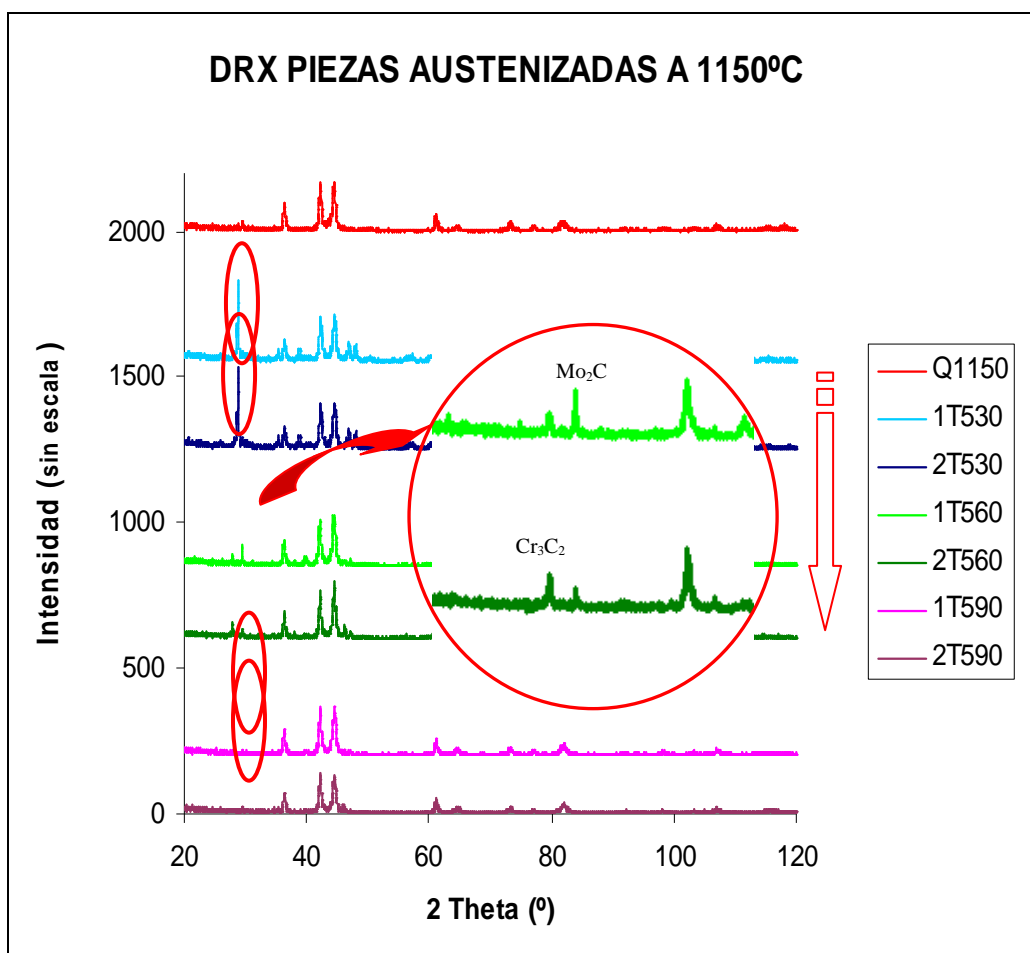


Figura 4.19: Difractogramas de las piezas de TiCN-M2 austenizado a 1150°C y posteriores revenidos a 530°C, 560°C y 590°C.

Como se hizo en el apartado de influencia de la temperatura de austenización, se van a comparar los valores del ángulo de difracción correspondientes al plano (200) de la fase cerámica de TiCN.

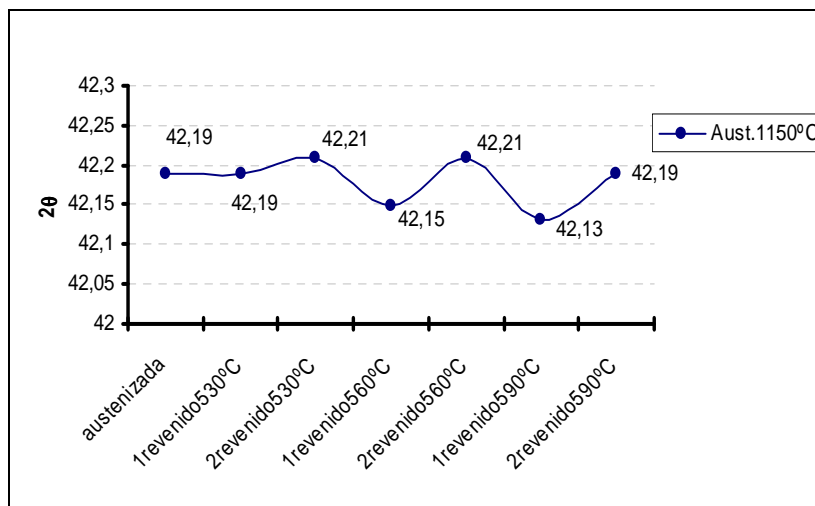


Figura 4.20: Valores del ángulo de difracción 2θ .

Se demostró con anterioridad que el parámetro de red y el ángulo de difracción 2θ son inversamente proporcionales. Si se observan detenidamente los valores de la gráfica anterior, se ve que existe un aumento del valor de 2θ para todos los segundos revenidos, esto implica una disminución del parámetro de red, por lo que el contenido en TiN en la fase cerámica del TiCN es mayor, esto conlleva que predominen en esta fase las propiedades correspondientes a este carburo y como se ha demostrado en estudios anteriores ^[44], la dureza que presenta el TiN es menor que la del TiC, por eso al realizar los segundos revenidos, la curva de dureza de la gráfica 5.13 se encuentra por debajo de la correspondiente a los primeros revenidos.

b) Austenización a 1200°C.

Se ha realizado el mismo estudio para una temperatura de austenización de 1200°C como se indicó anteriormente. Obteniéndose los siguientes resultados de dureza, densidad, difractogramas y microestructura.

b.1) Dureza

La evolución de la dureza para el material sometido a los tratamientos térmicos de revenido tras ser austenizado a 1200°C queda reflejada en las siguientes gráficas.

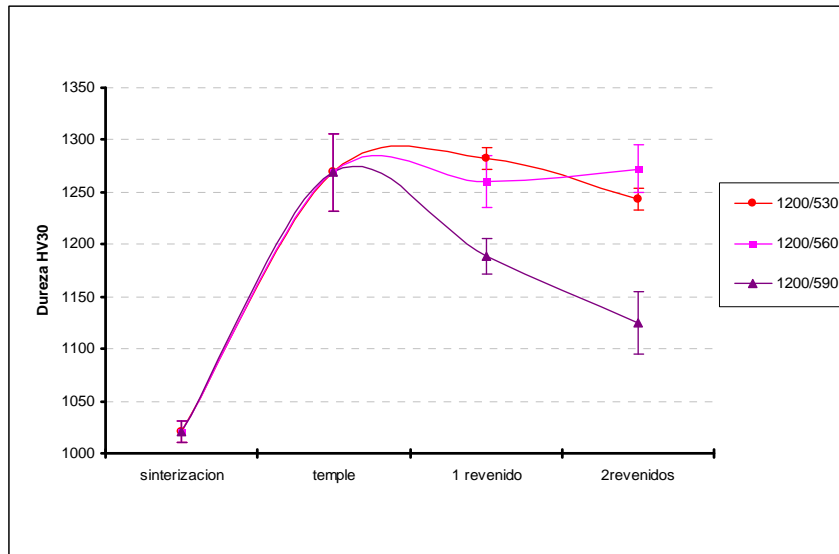


Figura 4.21: Valores de dureza en cada una de las etapas.

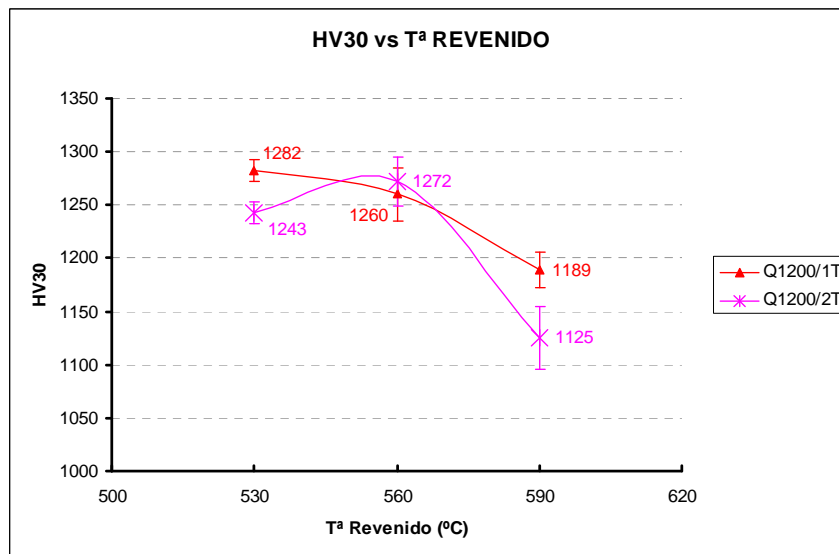


Figura 4.22: Valores de dureza en función de la temperatura de revenido para 1 y 2 revenidos.

Aunque posteriormente se analizarán con más detalle los resultados, se puede ver que para la mayor temperatura de revenido, es decir 590° no se alcanza un valor de dureza mayor que el obtenido tras el temple, sin embargo para 530°C y 560°C sí se supera el valor de dureza, es decir se ha producido un endurecimiento secundario.

Las diferencias existentes entre los valores correspondientes a 560°C y a 530°C no son significativas, pues como puede verse, a partir las barras de error, se pueden obtener valores similares en cualquiera de las dos temperaturas.

La tendencia de la dureza al aplicarle sucesivos revenidos para 530°C y para 590°C es disminuir, pero para 560°C al aplicarle un segundo revenido, se obtiene un aumento de la dureza del 2% respecto del primer revenido, como se muestra en la figura 4.23, este resultado se explicará con más detalle a través del análisis de difracción de rayos x.

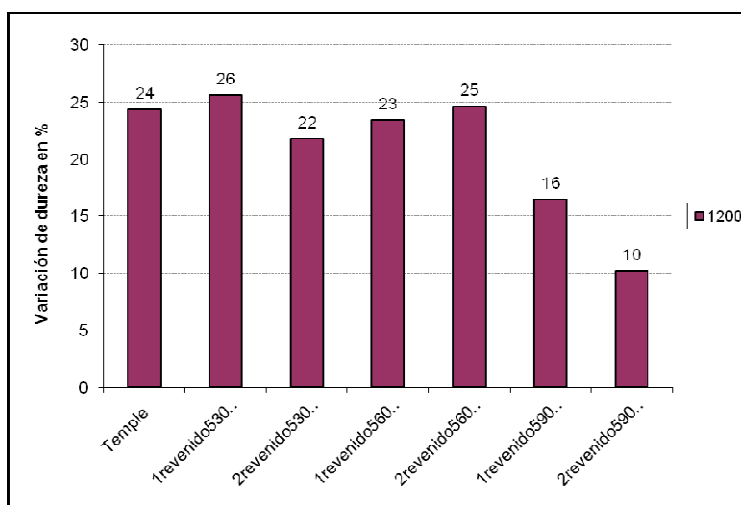


Figura 4.23: Variación de dureza en % respecto el valor tras la sinterización para cada etapa.

b.2) Densidad

La variación de densidad se comporta de igual forma que cuando se realiza la austenización a 1150°C y no es de gran magnitud, aunque se observa una mayor disminución del valor para el segundo revenido a 560°C, siendo en estas condiciones donde se encuentra el mayor valor de dureza, esto se debe a que a pesar de que el material presente menor densidad posee en su estructura carburos precipitados, como se verá a continuación, que aportan un incremento en la dureza del material.

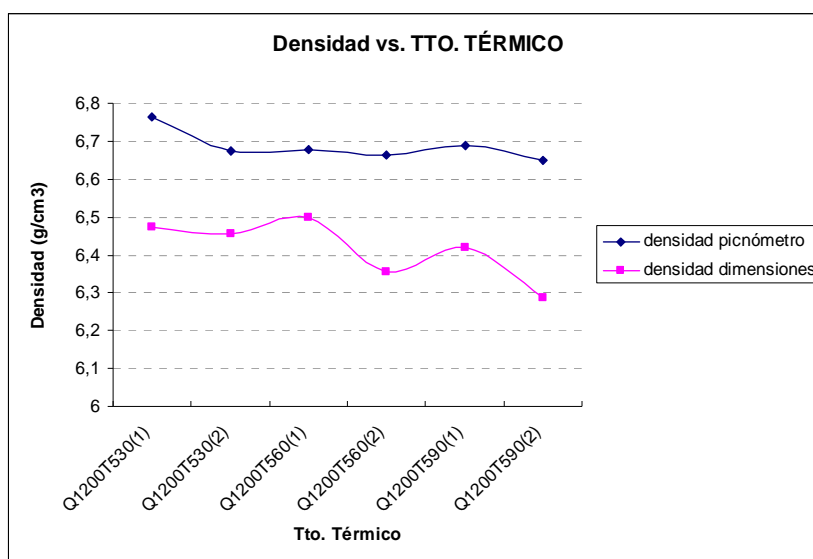


Figura 4.24: Valores de densidad calculados a partir de las dimensiones y obtenidos con el picnómetro de He, en función de la T^a de revenido y el número de revenidos

b.3) Difracción de rayos X.

Las fases presentes en el material al ser sometido a los revenidos tras ser austenizado a 1200°C, se muestran a continuación. La identificación de las fases de los picos más intensos se mostró en la figura 4.13, para facilitar el análisis de los difractogramas para diferentes temperaturas, pues en la figura 4.13 aparecen representadas todas las fases que puedan existir a lo largo de los tratamientos térmicos realizados.

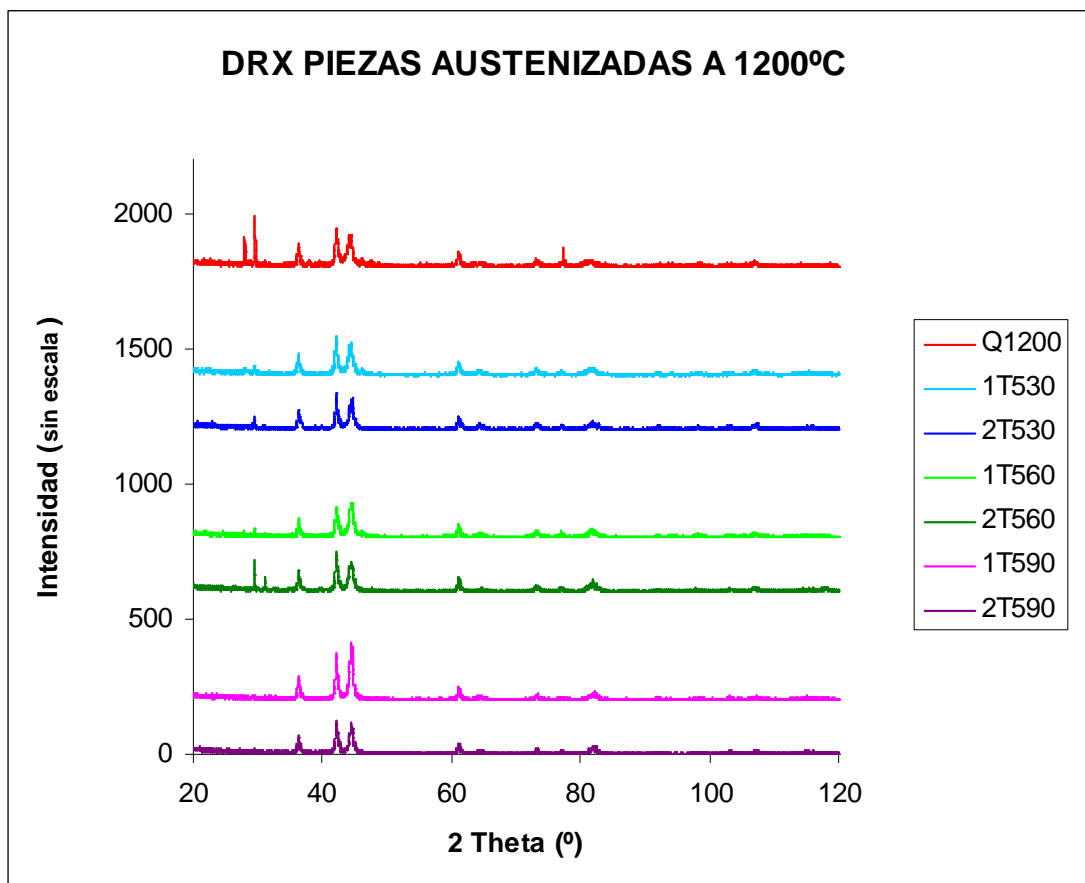


Figura 4.25: Difractogramas de las piezas de TiCN-M2 austenizado a 1200°C y para cada revenido.

El pico de intensidad correspondiente al Cr_3C_2 a medida que se aumenta la temperatura de revenido éste disminuye su intensidad hasta desaparecer a 590°C, este carburo influye en la dureza del material, de ahí se explica la tendencia a disminuir de la dureza al aumentar la temperatura, este carburo se va disolviendo.

Si el lector del presente trabajo se fija en la figura 4.22, podrá observar que para el segundo revenido realizado a 560°C, hay un aumento destacable de la dureza. Esto puede deberse a la existencia del carburo Mo_2C como se puede comprobar la aparición de dicho en el difractograma.

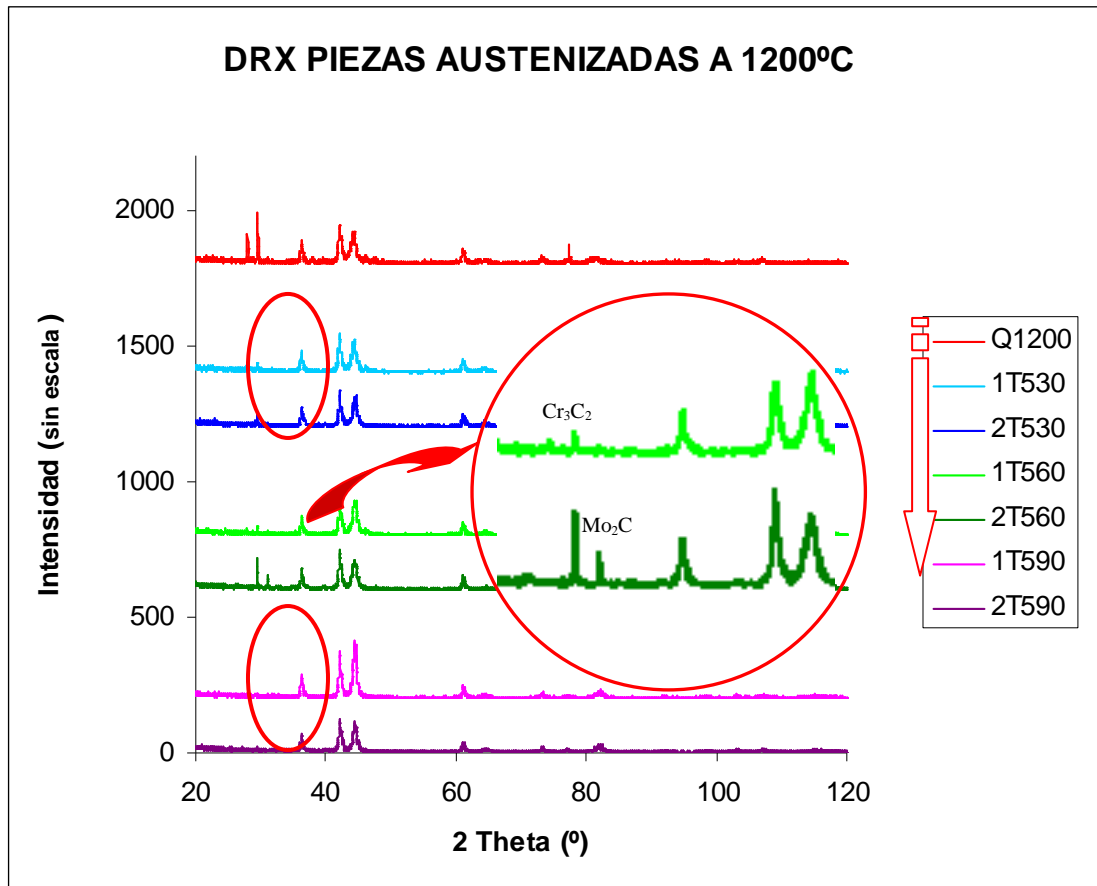


Figura 4.26: Difractogramas de las piezas de TiCN-M2 austenizado a 1200°C y para cada revenido con más detalle.

Si se observa la evolución del parámetro 2θ correspondiente a la fase TiCN en los tratamientos térmicos que se han realizado una vez austenizado el material a 1200°C, que se muestran en la figura 4.27, se puede ver para 560°C, como aumenta considerablemente el valor 2θ en el segundo revenido respecto del primero, esto implica, como se razonó con anterioridad, una disminución del parámetro de red por lo tanto indica que el refuerzo cerámico ha tenido una pérdida de carbono, el cual se ha disuelto en la matriz de M2.

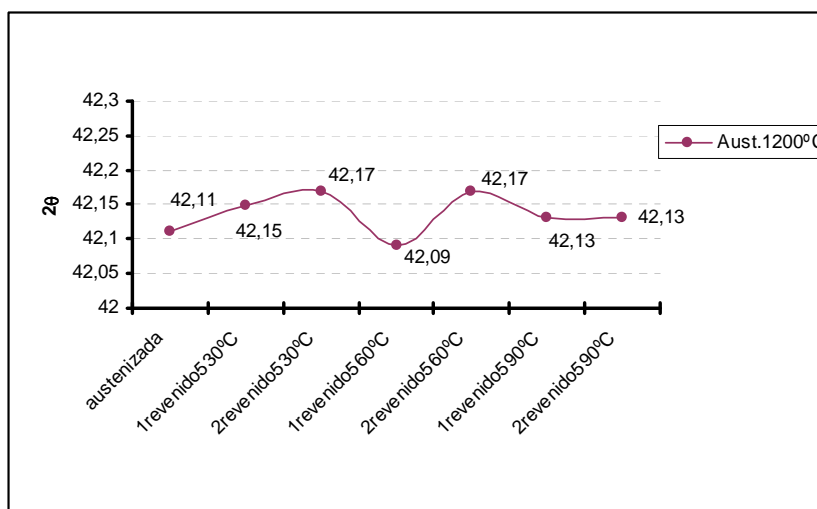


Figura 4.27: Valores del ángulo de difracción del plano (200) del TiCN en función del tratamiento térmico realizado.

El contenido de carbono presente en las muestras se ha estudiado también a partir del análisis de la composición química con el LECO, los resultados se muestran en la gráfica de la figura 4.28.

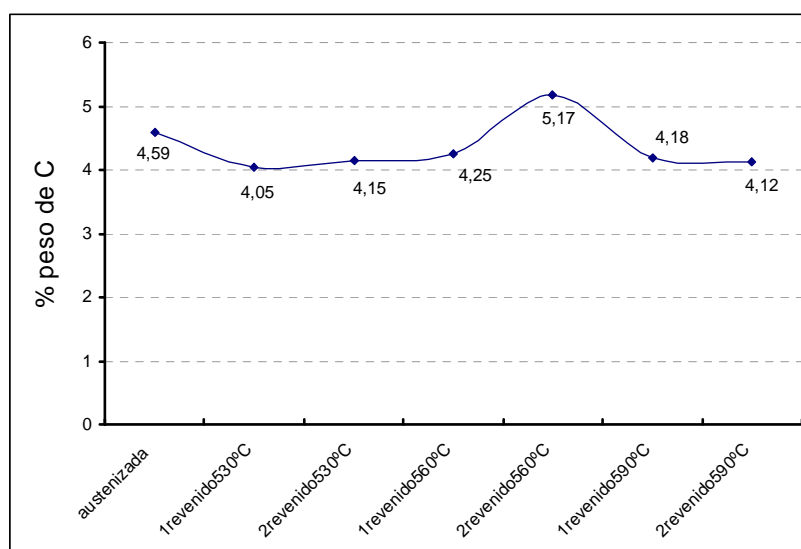


Figura 4.28: Contenido en peso de Carbono para cada muestra.

A partir de estos resultados se corrobora que el mayor contenido en peso de carbono corresponde a la muestra a la que se le han realizado dos revenidos a 560°C.

Para estas condiciones de temperatura se ha registrado el mejor valor de dureza tras los segundos revenidos, pero sin llegar a alcanzar el obtenido a 530°C, aunque teniendo en cuenta la desviación estándar de las medidas, para estas condiciones se puede alcanzar el mayor valor de dureza por endurecimiento secundario.

A parte de la precipitación de carburos estudiada anteriormente, este endurecimiento puede estar relacionado a su vez con el aumento de contenido de carbono procedente del refuerzo cerámico, de tal forma, que la dureza de la martensita aumenta cuando lo hace el porcentaje de carbono existente en la matriz, como se ve en la imagen 4.29.

Como se señaló en el capítulo de antecedentes, la dureza de la martensita sólo se ve influenciada por el contenido en carbono que está presente la austenita antes de transformarse en martensita, los elementos de aleación influyen en otras cosas como el desplazamiento de las curvas TTT o la formación de carburos que precipitan, pero no influyen en el aumento de la dureza de la martensita.

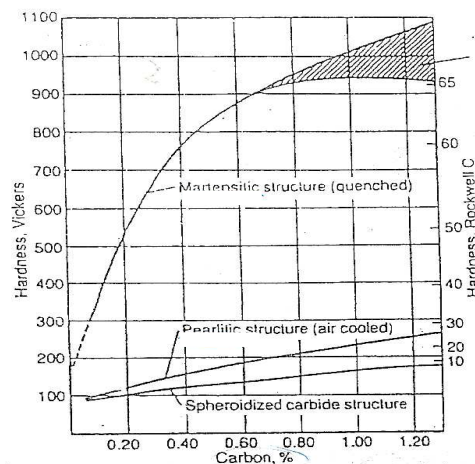


Figura 4.29: Dureza de la martensita en función del contenido de carbono

c) Comparativa de dureza de todas las muestras.

En la graficas que se muestran a continuación se recogen todos los resultados obtenidos de dureza para cada uno de los tratamientos térmicos realizados en este estudio.

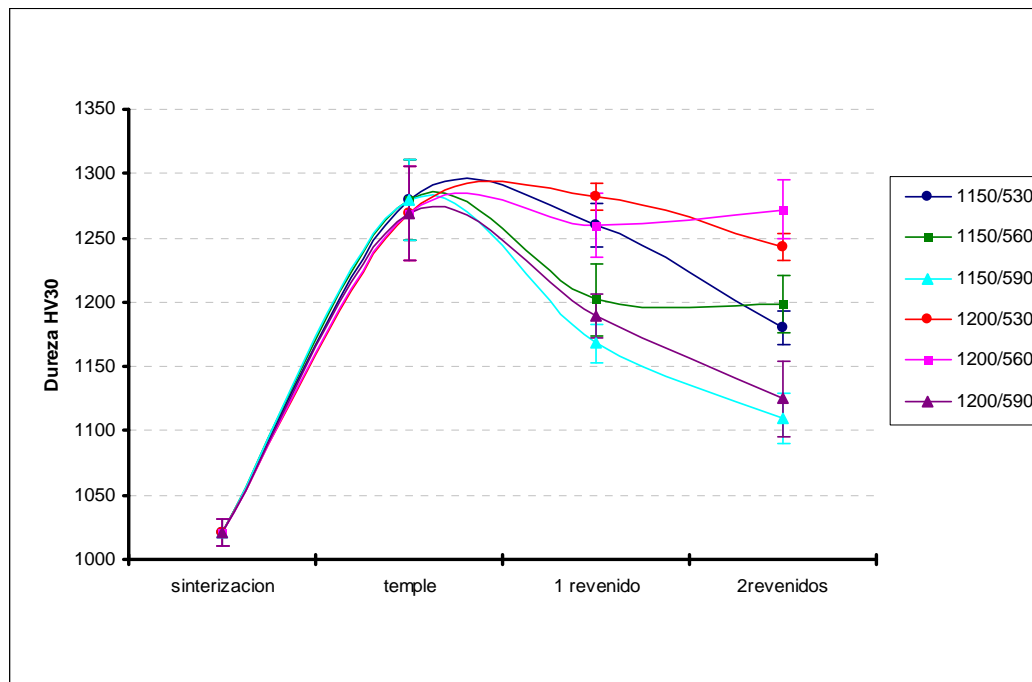


Figura 4.30: Valores de dureza en cada una de las etapas del tratamiento térmico.

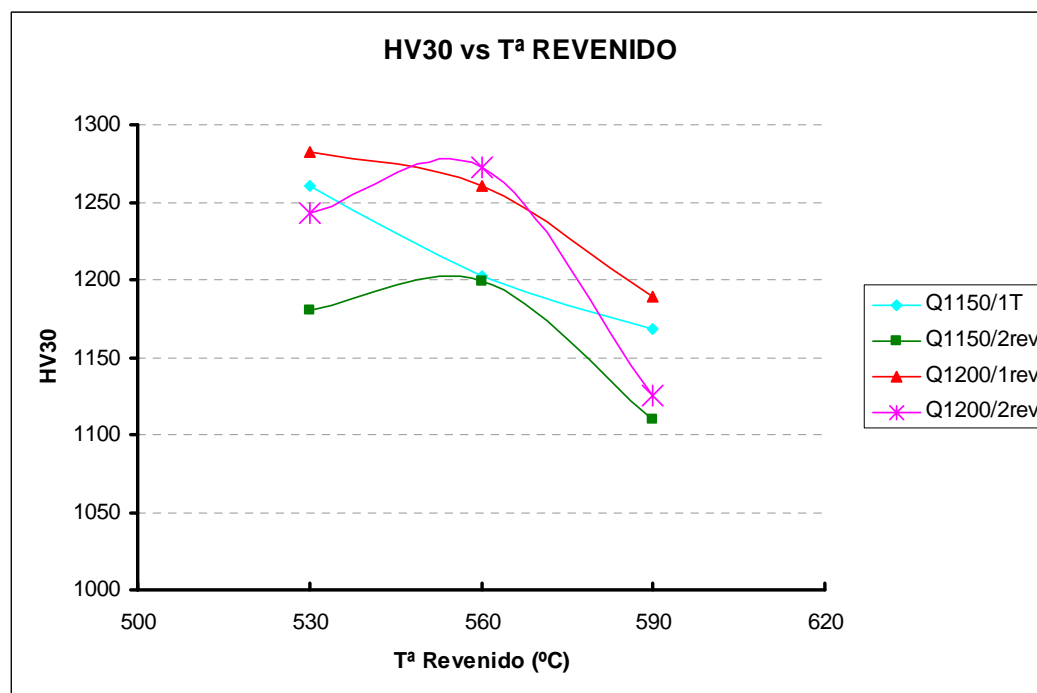


Figura 4.31: Valores de dureza en función de la temperatura de revenido y del número de revenidos

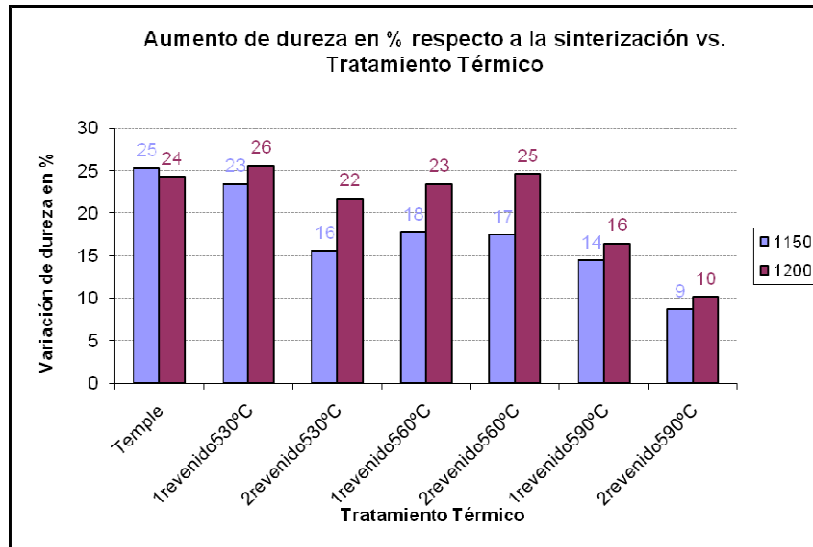


Figura 4.32: Variación de la dureza en % respecto de la sinterización para todos los tratamientos desarrollados.

En este apartado se muestran las gráficas de dureza en función de las temperaturas de revenido para las dos temperaturas de austenización simultáneamente, de tal forma que se puedan comparar dichos valores.

En los apartados anteriores se ha ido explicando con detalle dichas gráficas, y tras el estudio realizado con este material M2-TiCN, se puede concluir que las condiciones óptimas de temperatura para obtener los valores más altos de dureza son, 1200°C como temperatura de austenización y 560°C como temperatura de revenido. Además se ha de realizar un doble revenido, ya que se produce un endurecimiento secundario debido al aumento del contenido de carbono que implica una mayor dureza en la martensita y la precipitación de carburos del tipo Mo_2C , los cuales presentan un mayor valor de dureza que los del tipo Cr_3C_2 .

4.4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL SISTEMA M2-TiCN CON LOS DEL M2 OBTENIDOS DE LA BIBLIOGRAFÍA.

En primer lugar, se analizará la temperatura de austenización para la cual se consigue una mayor dureza tras el temple. Para el caso de los aceros rápidos y en concreto el M2, el valor de esta temperatura es algo mayor de 1150°C, en concreto es 1180°C, como se puede ver en la gráfica, que se muestra a continuación.

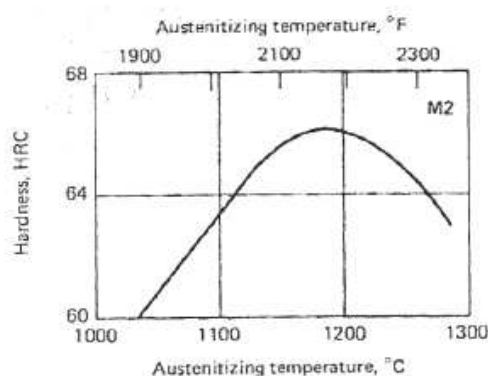


Figura 4.33: Variación de la dureza del M2 en función de la temperatura de austenización.

En el caso del sistema M2-TiCN, tan sólo se han estudiado dos temperaturas 1150°C y 1200°C, Y entre estas dos los mejores valores de dureza se han encontrado tras el temple para 1150°C, una temperatura menor que para el M2 sin refuerzo. Como se razonó en el apartado de influencia de la temperatura de austenización en la dureza esto se debe a la disolución de parte del nitrógeno procedente del cerámico.

La temperatura de revenido del M2 se encuentra entre los 500°C y los 600°C como se muestra en la siguiente figura, siendo el valor óptimo para alcanzar los mejores resultados de dureza, aproximadamente 525°C para un valor de austenización de 1205°C. En el caso del M2-TiCN es de 530°C para una temperatura de austenización prácticamente igual que la anterior 1200°C. En la gráfica también puede verse como el máximo valor de dureza se obtiene para una temperatura de austenización de 1230°C, pero en otros estudios realizados ^[39] con el sistema M2-TiCN, al aumentar la temperatura a 1250°C se obtenían unos valores de dureza inferiores, incluso por debajo de los obtenidos tras la sinterización.

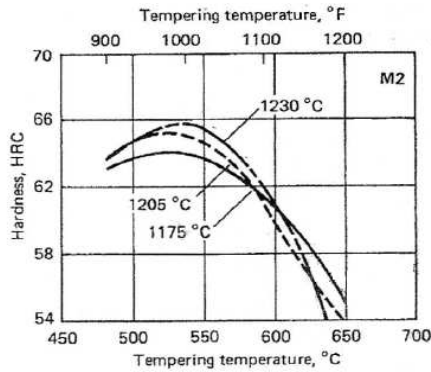


Figura 4.34: Variación de la dureza del M2 en función de la temperatura de austenización y revenido.

Tras realizar los tratamientos térmicos de temple y dos revenidos a los aceros rápidos, se produce un endurecimiento secundario por la precipitación de los carburos, en la gráfica siguiente se incrementa levemente la dureza respecto de la figura anterior.

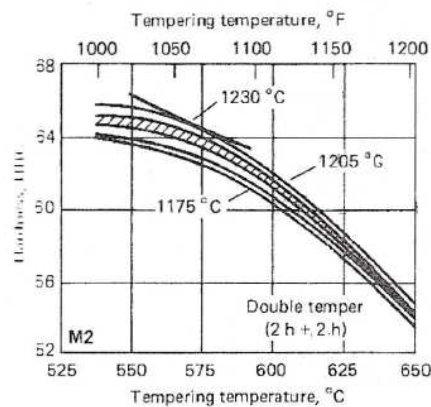


Figura 4.35: Variación de la dureza del M2 en función de la temperatura de austenización y dos revenidos.

Para el sistema M2-TiCN sin necesidad de aplicar un doble revenido de 1 hora de duración los mejores resultados de dureza han sido para 530°C, en un material austenizado a 1200°C, estos resultados son más parecidos a los que se muestran en la figura 5.35.

Por lo que se puede concluir en que la evolución que sufre el M2-TiCN tras los tratamientos de revenido es semejante a la del M2, sin embargo la temperatura de austenización disminuye para el sistema M2-TiCN.



4.5. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DEL M2-TiCN DE ESTUDIOS ANTERIORES CON LOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO.

A continuación se van a mostrar los resultados obtenidos en el estudio ^[39] de M2-TiCN al 50% en volumen, igual que el presente trabajo, salvo con una diferencia, el tamaño de los polvos era mayor, el M2 presentaba una distribución del tamaño de partícula con el 80% inferior a 22 μm , y el TiCN tenía un tamaño medio de 7.5 μm , en este trabajo el tamaño de los polvos es respectivamente, D50=3.71 μm y D90<16 μm .^[5]

Seguidamente se muestra por puntos las igualdades y diferencias que se encuentran entre la investigación anterior y el desarrollo del presente trabajo:

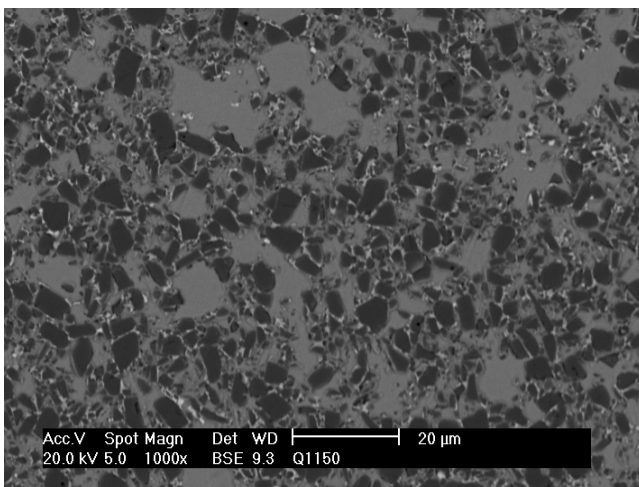
- En la investigación que precede a este trabajo en ninguno de los casos después de los revenidos se logra superar el valor de dureza tras el temple; la máxima variación de dureza experimentada es del 30% respecto al material sinterizado. En el presente estudio la máxima variación de dureza es del 25%.
- Para las condiciones de austenización de 1150°C y 1200°C, y para cada una de las temperaturas de revenido, 540°C y 560°C, se obtiene endurecimiento secundario tras el segundo revenido, como ocurre en los aceros rápidos, mientras que en este estudio sólo se ha obtenido endurecimiento secundario para la probeta austenizada a 1200°C tras dos revenidos a 560°C.
- En lo que se refiere a la temperatura de austenización, el comportamiento de la dureza con el aumento de dicha temperatura es el mismo que en este trabajo, es decir al aumentar la temperatura de austenización, la dureza máxima obtenida tras el temple disminuye, obteniendo los mayores valores de dureza tras el temple para 1150°C .

4.6. MICROESTRUCTURAS

A continuación se muestran las imágenes de la microestructura para el material templado a partir de las dos temperaturas de austenización estudiadas y para el material tratado térmicamente. Las imágenes han sido obtenidas a través del microscopio óptico y del microscopio electrónico de barrido.

4.6.1. Material templado

a)



b)

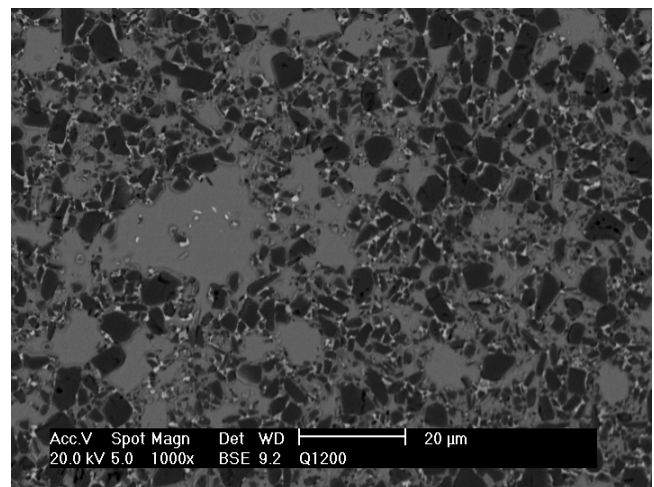
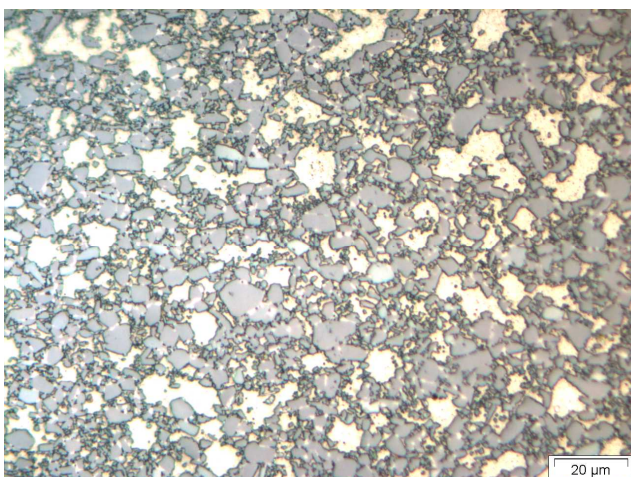


Figura 4.36: Microestructuras obtenidas con el SEM para las dos temperaturas de austenización y a 1000 aumentos: a)1150°C b)1200°C

c)



d)

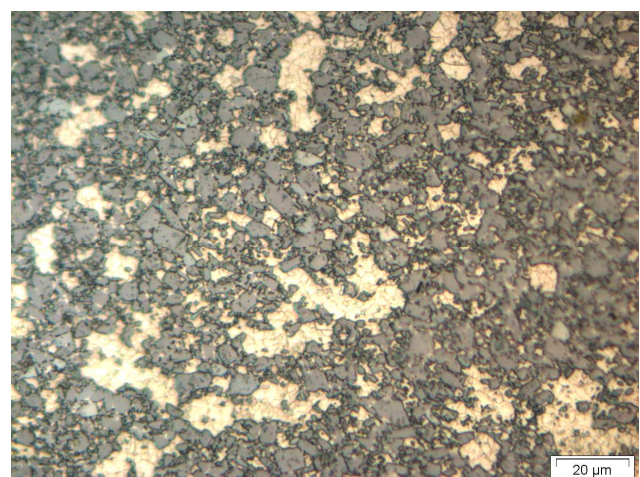


Figura 4.37: Microestructuras obtenidas con el óptico para las dos temperaturas de austenización y a 1000 aumentos: c)1150°C d)1200°C

En las figuras 4.36 obtenida a través del SEM se encuentran tres fases reflejadas: una fase más brillante correspondiente a los carburos, otra en un tono gris claro que es el acero base y por último una más oscura que se corresponde con el carbonitruro de titanio. En la matriz del material no se distingue la martensita, esto puede deberse a dos razones, la primera de ellas es que todo lo que aparece reflejado es austenita retenida o puede ser que la martensita sea tan fina que no pueda llegar a distinguirse.

En cuanto a la distribución del refuerzo de TiCN, se puede ver que se encuentra de una forma homogénea en la matriz.

4.7. Material tratado térmicamente.

La figura 4.39 corresponde a una muestra del material objeto de estudio tratado térmicamente con las siguientes condiciones: templado a partir de una temperatura de austenización de 1150°C y una temperatura de revenido de 530; la probeta ha sido sometida a un solo revenido.

Se trata de una muestra representativa del material revenido, en la microestructura se distinguen con claridad las tres fases comentadas anteriormente, y en este caso en la matriz del material se pueden ver las agujas correspondientes a la martensita, que no han aparecido hasta que el material no ha sido revenido.

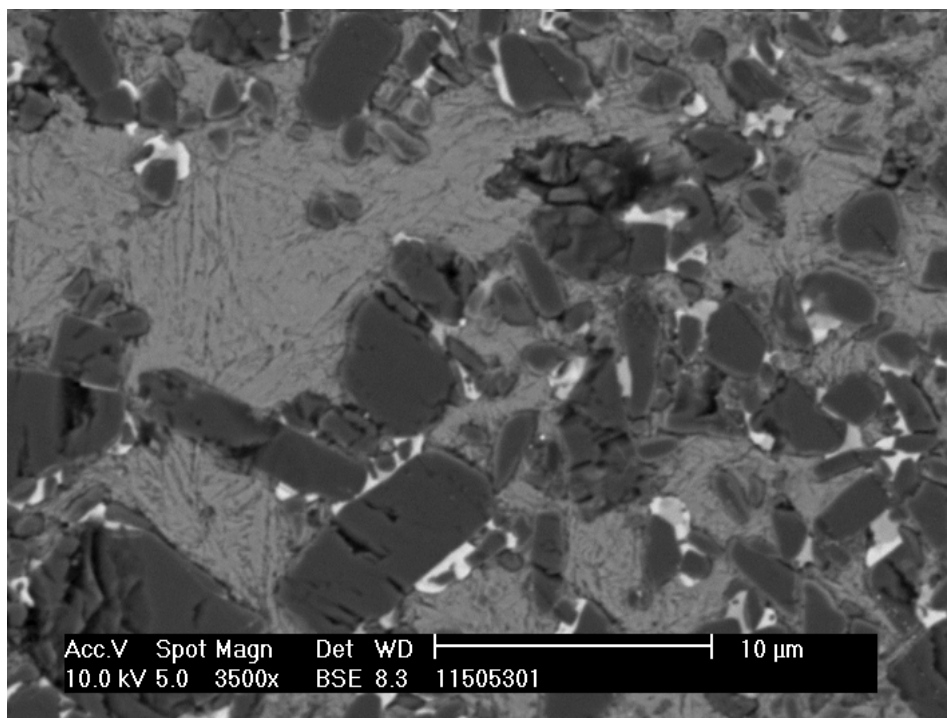


Figura 4.38: Microestructura obtenida con el SEM para el material tratado térmicamente, templado a partir de 1150°C con un revenido a 530°C.

A continuación se muestra la imagen ampliada correspondiente a la muestra sometida al tratamiento térmico con el que se obtienen los mejores resultados de dureza, es decir templada a partir de 1200°C, con dos revenidos a 560°C. Esta imagen ha sido tomada mediante el microscopio óptico; con estos aumentos y esta resolución es imposible distinguir carburos precipitados pero si es posible ver la cantidad de martensita que se ha formado en la matriz de acero.

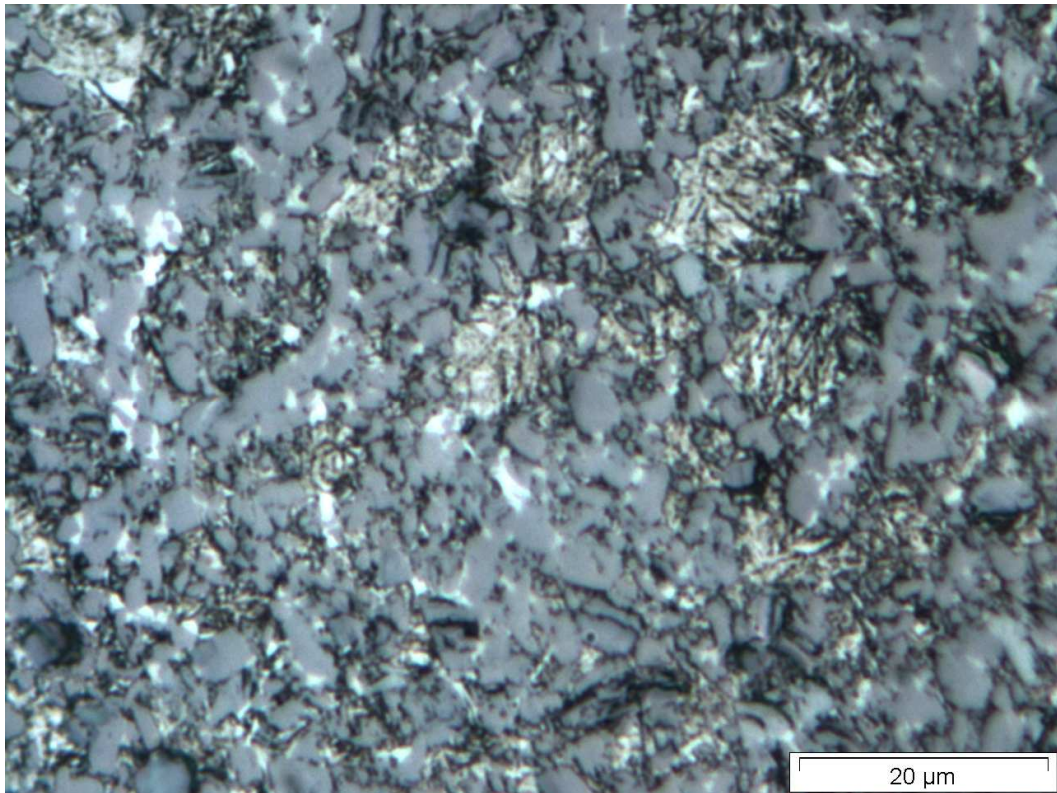


Figura 4.39: Microestructura obtenida con el microscopio óptico para el material tratado térmicamente, templado a partir de 1200°C con 2 revenidos a 560°C 2000 aumentos..



CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES



Una vez finalizado el estudio de los tratamientos térmicos del sistema [(M2 + 0.5% wt. C) + TiCN (50% Vol.)] se puede afirmar que es posible extraer brevemente las conclusiones más importantes:

- Para este material, M2-TiCN con un 50% en volumen de refuerzo, se consigue un **aumento de la dureza del 25%** respecto a la pieza sinterizada cuando el material compuesto es sometido a tratamientos térmicos.
- Las condiciones para las cuales se ha obtenido el mejor valor de dureza son: una austenización a **1200°C** durante 1 hora en una atmósfera de Argón, templada en aceite y **dos revenidos a 560°C** de una hora de duración.
- El comportamiento que sufre el material compuesto tras los revenidos es semejante al que sufre el acero rápido M2 en los tratamientos térmicos, sin embargo la presencia del refuerzo en un 50% en volumen disminuye los valores de temperatura de austenización.
- Se ha encontrado una relación entre los valores de dureza y el contenido de carbono en la fase cerámica utilizada como refuerzo.



CAPÍTULO 6.

LÍNEAS FUTURAS



Una vez expuestas las conclusiones del estudio, es interesante plantear una serie de propuestas para seguir investigando en estudios futuros, que puedan mejorar y caracterizar con más detalle y precisión el material que se ha estudiado en este trabajo.

- Mejorar el **análisis microestructural**, realizando estudios de análisis de imagen para determinar cambios en la forma, tamaño y distribución de los carburos del acero rápido y de los carbonitruros añadidos.
- Determinación y estudio de la **porosidad** mediante análisis de imagen.
- Realizar ensayos mecánicos para determinar la **tenacidad a fractura**.
- Estudio del efecto que implicaría realizar un **tercer revenido**.
- Estudio de **desgaste y oxidación**.



REFERENCIAS:

- [1] Mel Schwartz. “*Composite materials Handbook*” 2nd ed.1992 Ed. Mc Graw-hill
- [2] “*Engineered materials handbook, composites*” vol.1 ASM international 1987
- [3] A. Miravete. “*Materiales compuestos I*” 2000 Ed.Reverté.
- [4] D. Gay, S. V.Hoa, S. W. Tsai. “*Composite materials desing and applications*” 2003
Crc Press
- [5] D. Hull, T. W. Clyne, “*An Introduction to Composite Materials*”, Cambridge Solid
State Science Series, 1996.
- [6] University of Cambridge department of Engineering
<www-materials.eng.cam.ac.uk> [Consulta Mayo 2009]
- [7] Chalaye, H “Los materiales compuestos dinamismo e innovación” 2002 .Le 4 Pages
des Statistiques Industrielles N° 158
- [8] A. Evans, C. San Marchi, A. Mortensen, “ *Metal Matrix Composites in Industry. An
Introduction and a Survey*”, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [9] D.B Miracle, “*Metal Matrix composites – From science to technological
significance*” Composites science and technology 65 (2005) 2526-2540.
- [10] Powder Metallurgy Cermets and Cermented Carbides, Powder metal technologies
and applications, Vol 7 ASM Handbook, 1998
- [11] “*Tool Materials*”, ASM Specially Handbook, 1995
- [12] Society of manufacturing engineers, <www.sme.org> [Consulta Mayo 2009]



- [13] Joseph R. Davis, J. R. Davis & Associates. ASM materials engineering dictionary, ASM International 1992
- [14] S. Zhou, W. Zhao, W. Xiong “*Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C,N)*” International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 26-32
- [15] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer & K. Dreyer “*Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties*” International Journal of Refractory Metals & Hard Materials Volume 13, Issue 6, 1995, Pages 343-351
- [16] B. Gómez, A. Jiménez-Suarez, E. Gordo “*Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with TiCN particles*” International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 360-366
- [17] A. Bellosi, R. Calzavarini, M. G. Faga, F. Monteverde “*Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools*” Journal of Materials Processing Technology Volumes 143-144, 20 December 2003, Pages 527-532
- [18] L. A. Dobrzański, K. Golombek “*Structure and properties of selected cemented carbides and cermets covered with TiN/(Ti,Al,Si)N/TiN coatings obtained by the cathodic arc evaporation process*” Materials Research vol.8 no.2 São Carlos Apr./June 2005
- [19] P. Ettmayer, W. Lengauer, “*The story of Cermets*”, Powder Metallurgy International vol. 21, 1989 (2) pp 37-38
- [20] B. Gómez, E. Gordo, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba. “*Influence of the Chemicals composition and particle size of the metal matrix, on TiCN-reinforced Fe-based composites*” Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Vol.17 2006 57-60
- [21] Edmund Isakov. “*Cutting Data for Turning of Steel*” Ed.Industrial Press 2008



- [22] J.A. Canteli, J.L. Cantero, NC Marín, B. Gómez, E. Gordo, H. Miguélez, “*Cutting performance of TiCN- HSS cermet in dry*” *Journal of material processing technology* xxx (2009)xxx-xxx
- [23] N. Marín Calvo, V. Ortíz, F.F., J.A Canteli Fernández, Cantero Guisández, J.L y M.H. Miguélez Garrido. “*Desarrollo de la metodología y dispositivos necesarios para la fabricación y ensayo de plaquitas pulvimetalúrgicas de corte*” 8º congreso iberoamericano de ingeniería mecánica Cuzco, 23 al 25 de Octubre de 2007
Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Carlos III de Madrid
- [24] G. Roberts, G. Krauss, R. Kennedy. *Tool steels* ASM international 1998
- [25] Hoyle, G “*high speed steels*” Ed. Butterworth & Co 1988
- [26] G.F Vander. *Diagrams for irons and steels* ASM International 1991 .
- [27] George Levy, Wayne D. Kaplan and Menachem Bamberger “*Structure refinement of titanium carbonitride*”. *Materials Letters* Vol 35 (1998) 334-350
- [28] N. Liu, Y.D. Xu, H. Li, M.H. Chen, J. Zhou, F. Xie, H.D. Yang, “*Cutting and wearing characteristics of TiC-based cermets cutters with nano-TiN addition*” *Journal of Materials Processing Technology* 161 (2005) 478–484
- [29] J. Russias , S. Cardinal , Y. Aguni , G. Fantozzi , K. Bienvenu , J. Fontaine “*Influence of titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets*” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23 (2005) 358–362
- [30] E.T. Jeon, J. Joardar, S. Kang “*Microstructure and tribo-mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets*” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 (2002) 207–211



- [31] A. Miserez, R. Müller, A. Rossoll, L. Weber, A. Mortensen “*Particle reinforced metals of high ceramic content*” Materials Science and Engineering A 387-389 (2004) 822-831
- [32] I. Jenkins, J.V. Wood “*Powder Metallurgy – an overview*” Ed. Maney Publishing 1995
- [33] Randall M. German. “*Liquid phase sintering*” Ed. Plenum Press 1985
- [34] A. Upadhyaya, D. Sarathy, G. Wagner “*Advances in sintering of hard metals*” Materials and Desing 22 (2001) 499-506
- [35] M. N. Rahaman. “*Ceramic processing and sintering*” Ed. Marcel Dekker 2003
- [36] A. P. Umanskii “*titanium carbonitride composite with iron – chromium binder*” Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 40, Nos. 11-12, (2001)
- [37] N. Liu, Y. Xu, Z. Li, M. Chen, G. Li, L. Zhang “*Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano.TiN modification*” Ceramics International 29 (2003) 919-925
- [38] K. Aigner, W. Lengauer, P. Ettmayer “*Interactions in iron-based cermets systems*” Journal of alloys and Copounds 262-263 (1197) 486-491
- [39] GÓMEZ JIMENEZ, Beatriz “Desarrollo de nuevos materiales compuestos de matriz hierro basados en el sistema Fe-TiCN” Directora: Elena Gordo Odériz Universidad Carlos II Madrid 2007
- [40] ALVAREDO OLMOS, Paula “*Estudio de la influencia del tamaño de partícula, tiempo de sinterización y contenido de carbono en la etapa de sinterización del sistema M2-TiCN*” Director: Elena Gordo Odériz. Universidad Carlos III de Madrid 2008



- [41] H. Zhang, J. Yan, X. Zhang, S. Tang, “*Properties of titanium carbonitride matrix cermets*” International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 24 (2006) 236-239
- [42] V. Rahimi Dizaji, M. Rahmani, M. Faghihi Sani, Z. Nemati, J. Akbari “*Microstructure and cutting performance investigation of Ti(C, N)-based cermets containing various types of secondary carbides*” International Journal of Machine Tools & Manufacture 47 (2007) 768–772
- [43] Z. Guo , J. Xiong , M. Yang , J. Wang, L. Sun , Y. Wu, J. Chen , S. Xiong “*Microstructure and properties of Ti(C,N)–Mo₂C–Fe cermets*” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 781–783
- [44] Te-Hua Fang, Sheng-Rui Jian, Der-San Chuu “*Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation*” Applied Surface Science 228 (2004) 365–372
- [45] B. Gómez, J.M. Torralba, E. M . Ruiz- Navas, E. Gordo “*Response to heat treatments of Fe-TiCN composites for wear applications*” In: World congress on powder metallurgy and particulate materials (PM2008) Washington (USA);8-12June2008.
- [46] P. Wally, S. Binder, P. Ettmayer, W. Lengauer “*Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals*” Journal of Alloys and Compounds 230 Issue 1, 15 November 1995, Pages 53-57
- [47] E. Gordo, B. Gómez, E.M. Ruiz-Navas, J.M. Torralba “*Influence of milling parameters on the manufacturing of Fe-TiCN composite powders*” Journal of Materials Processing Technology 162-163 (2005)
- [48] F. Velasco, E. Gordo, R. Isabel, E.M. Ruiz-Navas, A. Bautista, J.M. Torralba “*Mechanical and wear behaviour of high-speed steels reinforced with TiCN particles*” International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 319-323